

# P1007

## 超臨界及び亜臨界水を用いたエーテル類の反応の NMR による観察

京大・化研

○永井 康晴・松林 伸幸・辻野 康夫・若井 千尋・中原 勝

1. はじめに 高温高压水中における有機化合物の反応の研究はいくつか報告され、通常条件下において強酸触媒が必要な有機化学反応の多くが超臨界水及び亜臨界水中においては無触媒で進行するということが分かってきた。しかし、どのような化学的因子によって反応速度が影響を受けるのか、または水という特殊な分子を有機反応の溶媒としたときの反応性と水分子の物理化学的振る舞いととの関係はまだ明らかにされてはいない。そこで本研究では、アルコールからエーテルへと進行する脱水反応及びその逆反応について反応機構を検討するため、広い温度領域にわたって詳しく調査した。この時、高温高压水の溶媒としての特性を解明し、反応に対するその影響を明らかにするために温度、密度効果を系統的に考察した。脱水反応と加水分解反応のモデルには、1,4-butanediol と tetrahydrofuran (以下 THF) との間の可逆反応を用いた。

2. 実験 内径 1.5 mm もしくは 0.7 mm の石英管に 1 mol/dm<sup>3</sup> 1,4-butanediol を入れ封管し、これを電気炉中で加熱保温した。反応時間終了後、冷水により直ちに室温にまで冷却し、これをそのまま NMR により観測した。臨界温度以下においてははいずれの温度においても気液共存曲線上において実験を行った。

3. 結果と考察 1,4-butanediol から THF へと進行する脱水反応と、その逆反応である THF から 1,4-butanediol への加水分解反応の速度定数を求めるため、まずこの可逆反応の平衡定数を実験により求めた。結果を Fig. 1 に示した。平衡定数は温度の上昇とともに大きくなっていくという結果が得られ、この反応は吸熱反応であることが分かった。次にそれぞれの温度での反応速度定数を決定し、それを Arrhenius plot にしたものが Fig. 2 である。高温高压水中における脱水反応及び加水分解反応の両方は 330 °C 付近に反応速度の極大値を持つ連続的な曲線となることが分かり、330 °C 以上の温度領域においては温度が高くなるにもかかわらず、反応速度が小さくなるという結果が得られた。また、200 °C と 240 °C の間を直線であると近似し、この二点を外挿した直線と実測値との差は低い温度領域から現れ、正反応の活性化エネルギーは見かけ上温度とともに小さくなるということが分かった。

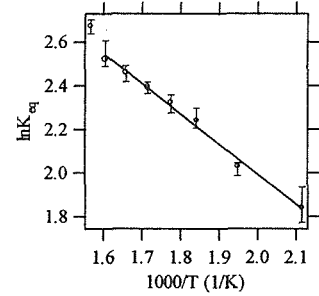


Fig. 1 Equilibrium constants of reaction between 1,4-butanediol and THF

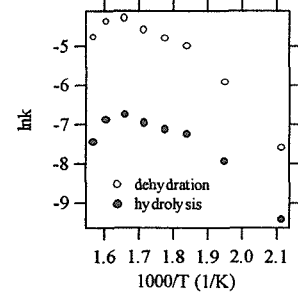


Fig. 2 Arrhenius plot for dehydration of 1,4-butanediol and hydrolysis of THF

# P1008

## カテキンの超臨界水分解反応における器壁と温度の効果

(京大院理、サントリー基礎研究所\*) 有田稔彦、中原光一\*、石川義晃\*、幹渉\*、永見憲三\*、梶本興亜

【序】超臨界水中で様々な反応に対してその反応機構を検討する際、大きな問題として反応容器の器壁の影響が挙げられる。これまでの超臨界水中での反応の研究は主として金属容器中で行われているが、本研究で判明した器壁が及ぼす反応への影響の大きさを考慮すると、これまでの反応機構に関する研究結果は、器壁効果を考慮して再検討する必要があると考えられる。一方、超臨界水中の反応をバッチ式で行う場合には、温度上昇に時間がかかり、亜臨界状態で起こる反応を無視できなくなる。従って、亜臨界域と超臨界域での反応の違いを検討することが必要となる。

本研究では、カテキンの超臨界水による分解反応に関して、金属表面と反応温度が反応速度や生成物分布にどのような影響を及ぼすかを調べた。

【実験】十分に脱気した水とカテキンを石英管中に真空下で封鎖したもの（金属表面効果を見るための Hastelloy 線は必要に応じて石英管中に封じ込めた。）を設定温度まで加熱した後、即座に水冷して反応生成物を回収した。反応温度は 200~400 °C、反応系が超臨界状態になった時の密度が 0.32~0.4 g/cm<sup>-3</sup> の間で実験を行った。また、臨界温度に昇温するまでの時間変化させて、反応物の減少と生成物分布を観察した。反応生成物は HPLC によって分離し、NMR とマスペクトルを用いて同定した。

【結果と考察】石英管中に全体の表面積の 6% ほどの Hastelloy (C-276) 線を入れると、カテキンの分解反応開始温度が下降し、反応速度も大きくなった。また、ポリマーやチャー以外の分解生成物（カテコール誘導体）がより低い温度からするようになった（図 1）。一方、温度による反応機構の変化に関しては、反応スキーム図に見るように、亜臨界の温度領域を通過する時間が長いと、ポリマー化の反応が進み低分子生成物の収量が減ることが判明した。反応は気相部分の密度が急激に上昇を始める領域（330 °C 近傍）で急速に進行し、低分子のカテコール誘導体を与える。従って、低分子分解生成物（カテコール誘導体等）の収率は、温度上昇を速めて亜臨界温度領域を通過する時間を減少させる方が良く、ポリマー化やチャー化を抑える事ができる。以上のことから、純粋に超臨界水中で起こっている反応を観察するためには、反応容器を石英にして、かつ、亜臨界の状態を短くすべきであるといえる。

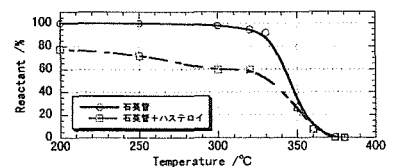
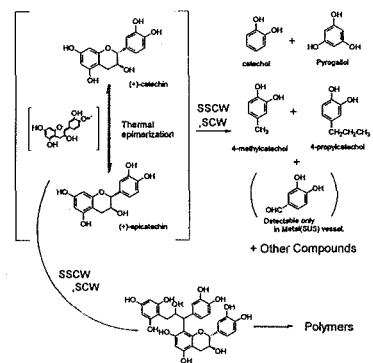


図 1 石英管中のカテキンの分解反応に対する金属表面の効果（長時間で温度上昇させた場合）