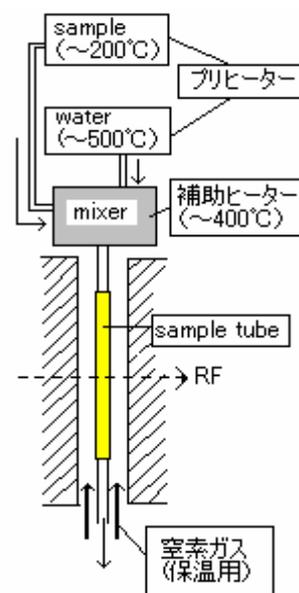


流通型NMR装置を用いた超臨界水中における有機反応の観測

(京大院理) ○向出政伸・網田富士嗣・浦崎洋平・梶本興亜
・竹腰清乃理・寺尾武彦

1. Introduction

これまで、超臨界水中での有機反応は、バッチ法あるいは流通法を用いて行い、反応物、生成物はUV、IRを用いて同定されてきた。しかし、化学種の確実な同定法としてはNMRが最も有効な分光学的手法である。我々は超臨界水の急速混合による流通法とNMRを組み合わせるために高温高压用NMRプローブを開発した。この装置を用いて40MPa、400°Cの超臨界状態が実現された。さらに今回は装置の検証を兼ねて、高温水中におけるAllyl Phenyl Ether(APE)のClaisen転位の観測を試みた。また、水のシグナルが溶質のピークに比べて非常に大きい(常温で110M)ため、選択的に水のシグナルを抑制する特定のパルス・シーケンスを試験的に1.3M EtOH水溶液に適用したところ、常温のみならず、流通系の超臨界状態においても水のシグナルを抑制することに成功した。



(図1. 装置の概略)

2. 高温水中におけるAllyl Phenyl EtherのClaisen転位の観測

これまで様々な有機溶媒中でAPEから2-Allylphenol(2AP)へのClaisen転位の反応速度が調べられている。しかし、高温水中においてはAPEは非常に速く反応し、加熱に時間を要するバッチ法では調べることは困難である。また、2APも高温水中で分解、転位を行うため、APEから2APへの反応速度を調べるためにはその場観測が適していると考えられる。

(実験)

水およびAPE(内部標準としてEtOH含有)をHPLCポンプでプリヒーターに送り込み、それぞれ約350~380°Cおよび150°Cに加熱した(図1参照)。それらを、補助ヒーターを取り付けたT字管を介して急速混合させ、瞬間的な温度上昇を実現した。ここで全流速が2~5ml/minとなるように水とAPEの流速を調整した。また、

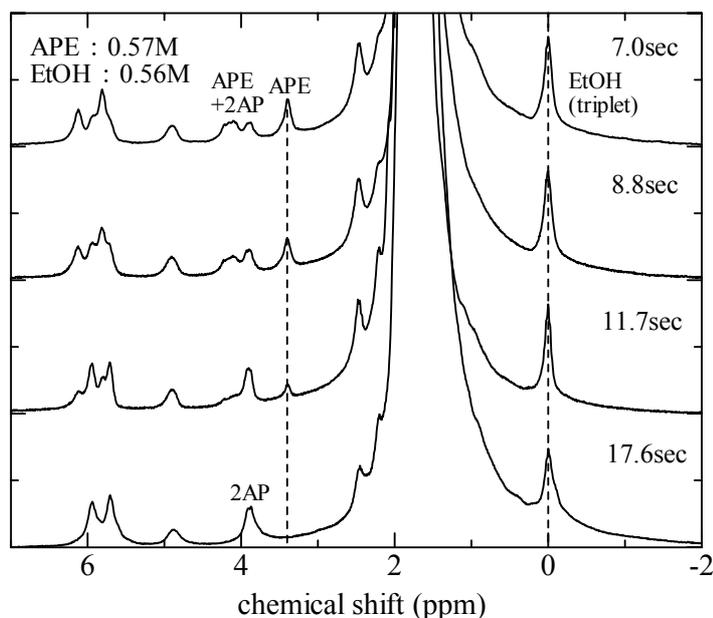


図2. 高温水中におけるAllyl Phenyl EtherのClaisen転位

サンプルチューブには Si_3N_4 (内径: 3mm)を用い、熱電対をチューブの上下から挿入して RF 中心の温度評価を行った。さらに加熱した窒素ガスをチューブ下部より吹き込み、保温を行うことにより、RF 中心の上下の熱電対の温度差が 1°C 以下になるようにした。今回の実験は 25.4MPa , 263°C , $0.81\text{g}/\text{cm}^3$ 反応条件で行った。

(結果)

流速を変化させ、反応時刻を 7~18 秒に設定し、 263°C 、 25.4MPa における APE から 2AP への Claisen 転位を観測し、図 2 のような $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを観測した。ピークの強度から 1 次反応速度定数 0.32s^{-1} を得た。この装置を用いることにより高温高压水中において数秒で起こる反応をその場観測することが可能となった。

3. ^{133}I パルス・シーケンスを用いた水のシグナル抑制

一般に、有機化合物は水に不溶であり、濃度の低下は避けられない。また、溶媒である水のシグナル($\sim 110\text{M}$)は溶質($1\text{mM}\sim 1\text{M}$)よりもはるかに大きく、検出器の限界上、溶質を検出できない場合がある。そのため、水のシグナル抑制は低濃度の溶質の検出に欠かせない手法である。

(実験および結果)

2. の場合と同様に試料をプローブ内に送り込み、臨界温度以上を実現した。今回は常温下で 1.3M EtOH 水溶液を 25.4MPa , 381°C , $0.46\text{g}/\text{cm}^3$ の超臨界状態とした。また、HPLC ポンプの流速を $5\text{ml}/\text{min}$ に設定し、観測領域における滞留時間を約 190ms とした。次に図 3 で表されるパルス・シーケンスを用いて水のシグナル抑制を試み、通常の実験と比較したところ、図 4 のような $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを得た。その結果、流通系の超臨界状態においても水のシグナルを通常の実験の約 900 分の 1 にまで抑制できることがわかった。今後は、低濃度の試料の反応観測に適用する予定である。

・Reference

- (1) Gueron et. al., *Prog. in NMR Spectrosc.*, **23**, 135-209 (1991).
- (2) P.J.Hore, *J. Magn. Reson.*, **55**, 283-300 (1983).

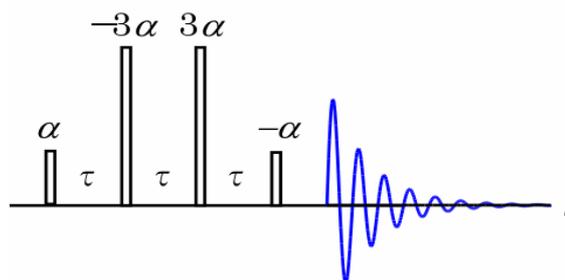


図 3. ^{133}I パルス・シーケンス
(フリップ角: $\alpha=11.9^\circ$, 遅延時間: $\tau=0.4\text{ms}$)

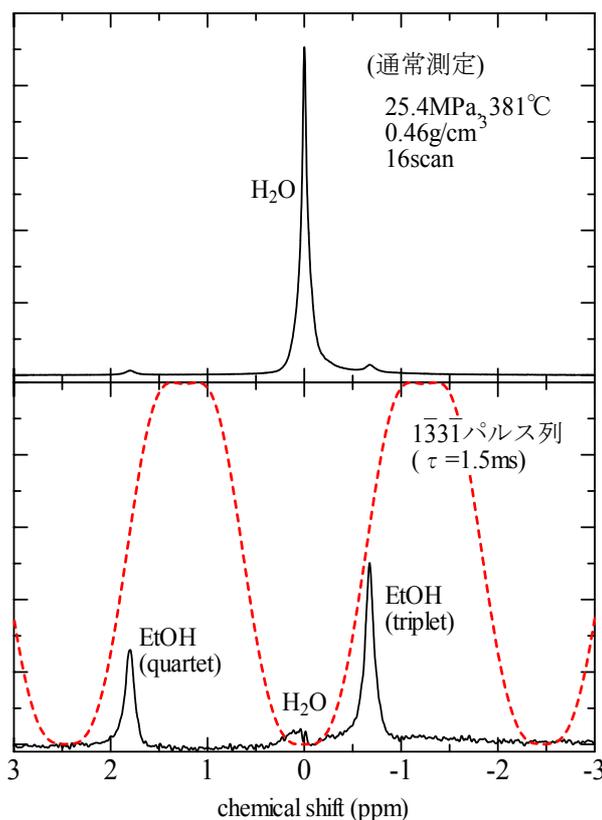


図 4. ^{133}I パルス・シーケンスによる超臨界水のシグナル抑制 (点線: Excitation Profile)