

### 3D03 高温高压流通型 NMR による化学反応速度の決定

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

#### 1. 序

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、生成物のその場観測には UV、IR が用いられてきた。我々は流通法による急速混合を用いた超臨界状態の瞬時生成と、有機物の同定に強力な NMR とを組み合わせた高温高压流通型プローブを開発し、超臨界水の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルの測定を実現した<sup>1-2)</sup>。しかし、この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 1 次反応速度定数の決定を試みたところ、1 次反応速度のプロットは直線にならないという欠点が明らかになった<sup>3)</sup>。今回、この問題の起源が温度の不均一性にあると考えて装置を改良した結果、正しく 1 次反応速度を決定することに成功した。また、送液が低流速の場合は放熱が大きいため、超臨界状態を保持できず、スペクトルの観測すらこれまで不可能であったが、今回の改良により、400 を超える過酷な条件下でも可能となった。

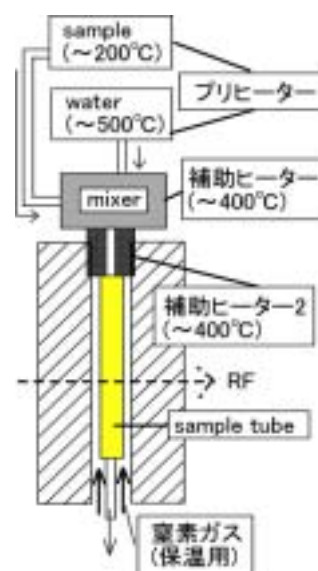


図 1. 装置の概略

#### 2. 装置の改良

全流速が 2~5ml/min となるように、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 295~330 および 140~150 に加熱した(図 1)。それらを、補助ヒーターを取り付けた T 字管を用いて急速混合させ、瞬間的な温度上昇を実現した。反応系における APE および EtOH の濃度はそれぞれ 0.11mol/L、0.091mol/L とした。温度の均一性をさらに向上させるために、熱電対及び補助ヒーター 2 を新たに T 字管下部に追加し、温度誤差が 1 以下になるように制御しつつ、反応の観測を行った(図 1)。

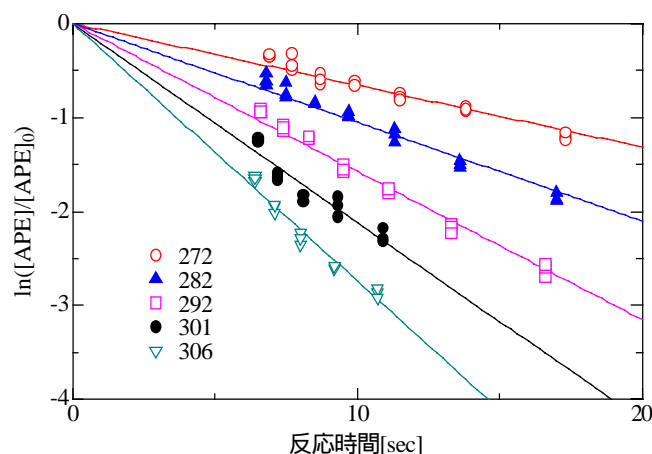


図 2. 反応の 1 次プロット

### 3. 実験および結果

実験は反応条件を 25.4MPa, 272 ~ 306、反応時間を約 5 ~ 20 秒で行った。<sup>1</sup>H-NMR スペクトルの測定に際しては 1331 パルス列法(パルス間隔: =0.5ms)を用いて水の <sup>1</sup>H ピークを抑制した。APE のピークの強度から求めた反応の 1 次プロットは直線に乗り(図 2)、APE の Claisen 転位の 1 次反応速度定数の算出に成功した。さらに、その温度変化から活性化エネルギー  $25.5 \pm 1.1 \text{ kcal/mol}$  を得た(図 3)。この値を過去の低温領域(150 ~ 170 )のデータと比較したところ、ほぼ一致し、本装置による反応の追跡が可能であることが確認された。

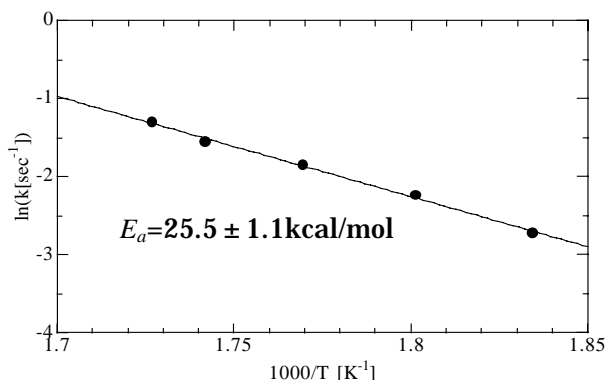


図 3 . 反応の活性化エネルギー

### 4. 低流速における超臨界状態の実現 (超臨界水中における反応観測に向けて)

これまで我々は超臨界水の NMR スペクトルの測定 (< 390 )を高流速(5mL/min)のみ行ってきた。送液が低流速の場合には、放熱が大きく、反応の追跡はおろか超臨界状態の実現すら困難であった。また、400 以上の温度保持は高流速でも不可能であった。しかし、今回の改良に伴い、低流速(~ 2mL/min)でも超臨界状態を保持できることが確認され、40MPa、400 を超える厳しい条件下においてもスペクトルの観測が容易に可能となった。

今回は、低流速における測定の一例として benzaldehyde(内部標準: EtOH)の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを全流速 2mL/min (反応時間: 10.6sec) 41.1MPa、411 (+1 )で観測した。benzaldehyde および EtOH の濃度はそれぞれ 0.15mol/L、0.087mol/L とし、さらに通常測定および 1331 パルス列法(パルス間隔: =0.2, 0.5ms)による比較も行った(図 4)。今後は超臨界水中での様々な反応の追跡に本装置を適用する予定である。

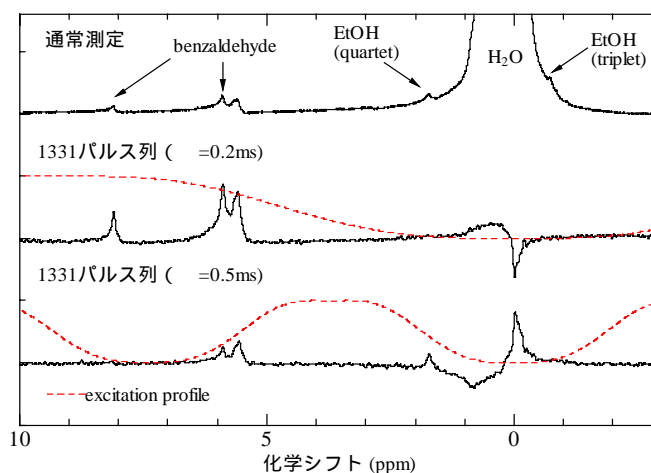


図 4 . 超臨界水中における benzaldehyde の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル

(参考文献)

- 1) I.S.A.S.F. Proceeding of the 8th Meeting on Supercritical Fluids P.607
- 2) F.Amita et.al. Rev. Sci. Instrum., 2004, 75, 467-471
- 3) 分子構造総合討論会 2003 要旨集 1Pa097