

3P163 高温高压流通型NMRプローブを用いた超臨界水中におけるニトロアルカンの分解機構の解明

(京大院理) 向出政伸・西川牧人・竹腰清乃理・梶本興亜

1. 序

有害廃棄物に含まれる窒素を含む化合物を高温高压水で無害化する研究はこれまで盛んに行われている。なかでも高温高压水を用いたニトロアルカンの分解反応に関する研究はこれまで Klein および Goto らによって行われてきた。まず、Klein らがバッチ法による生成物分析から亜臨界水中におけるニトロブタンの分解反応の機構を研究した結果、ニトロブタンは加水分解反応によって主にアルデヒド及びニトリルに分解することがわかっている¹⁾。一方、Goto らは3種の低級ニトロアルカンの超臨界水中での分解速度を反応物の減少から導出し、pH と分解速度の相関を見出している²⁾。しかし、超臨界水中における分解機構の詳細は依然として推測の域を出ていない。特に重要とされる反応機構に関してはニトロアルカンの互変異性化が大きく関わってくるとされるが、高温高压水中における研究もまだ行われていない。そこで我々は、以前に開発した高温高压流通型 NMR プローブ^{3,4)}を用いて超臨界水中におけるニトロエタン($C_2H_5NO_2$)の分解反応をその場観測し、新たな知見を得ることを試みた。

2. 実験1・・・超臨界水中における $C_2H_5NO_2$ の分解反応の¹H-NMR スペクトル

HPLC ポンプを用いて高温高压流通型 NMR プローブに水、 $C_2H_5NO_2$ を送液し、急速混合による加熱を行い、反応条件 0.14mol/L、409、41.1MPa (0.49g/cm³) で $C_2H_5NO_2$ の分解反応の¹H-NMR スペクトルを得た(図1)。主生成物とされる CH_3CHO 以外に CH_4 や過去の論文では未確認とされる CH_3OH および不明のピーク(5.3ppm 付近)^(*)が確認された。化学シフトは生

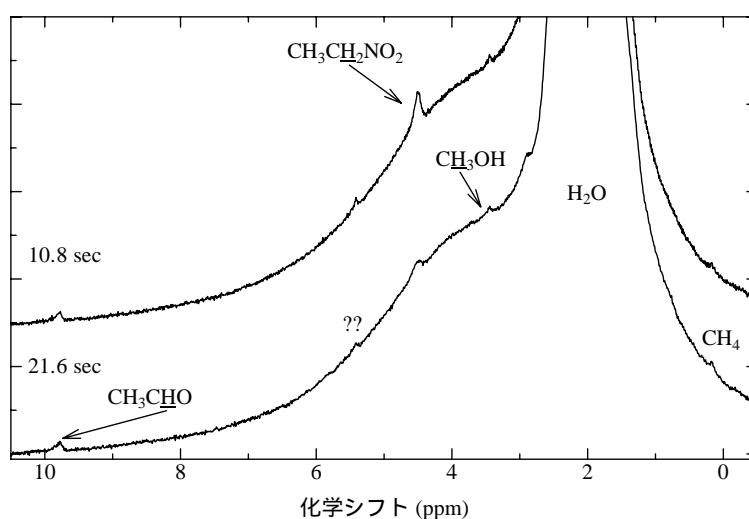


図1. 超臨界水中におけるニトロエタンの分解反応の¹H-NMR スペクトル(反応時間は 10.8 s 及び 21.6 s)

成した CH_3CHO を内部標準とし、そのアルデヒド基のシフト値を 9.789ppm とした。

一方、巨大な水のピークとの重複により 1 ~ 3ppm の生成物のピークは確認できなかった。そこで超臨界 D_2O 中での反応により、水と重複するピークの確認を次に試みた。

(*) CH_3CHO の水和物である $CH_3CH(OH)_2$ もほぼ同じ位置にピークをもつ。しかし、 CH_3CHO 水溶液を超臨界状態にして¹H-NMR スペクトルを観測した結果、 $CH_3CH(OH)_2$ の存在は確認で

きず、このピークとは無関係であることがわかった。

3. 実験 2... バッチ法による超臨界 D₂O (または H₂O) 中における C₂H₅NO₂ の分解生成物の分析

C₂H₅NO₂ を H₂O または D₂O とともに容器 (SUS316 製) に封入し、恒温槽内で 0.14mol/L、390 °C、0.4g/cm³ で反応させた後、常温で反応生成物を回収した。まず、軽水中での反応による生成物をガスクロマトグラフィーで分析することにより反応の主な生成物として CH₃CHO、CH₃CN の他、CH₃OH の生成がわかった。一方、D₂O 中での反応に関しては ¹H-NMR スペクトルの分析により、超臨界 D₂O 中での反応による CH₃CHO、CH₃CN、CH₃OH などの D 置換体が検出された (図 2)。また、分解されずに残留した C₂H₅NO₂

の水素はすべて D 置換されており、アルデヒド基の水素はごくわずかにしか検出されないことから、C₂H₅NO₂ の水素の H-D 交換が超臨界水による分解に比べて非常に速いことがわかった。実験 1 と同様に、化学シフトは反応により生成した CH₃CHO を内部標準とした。

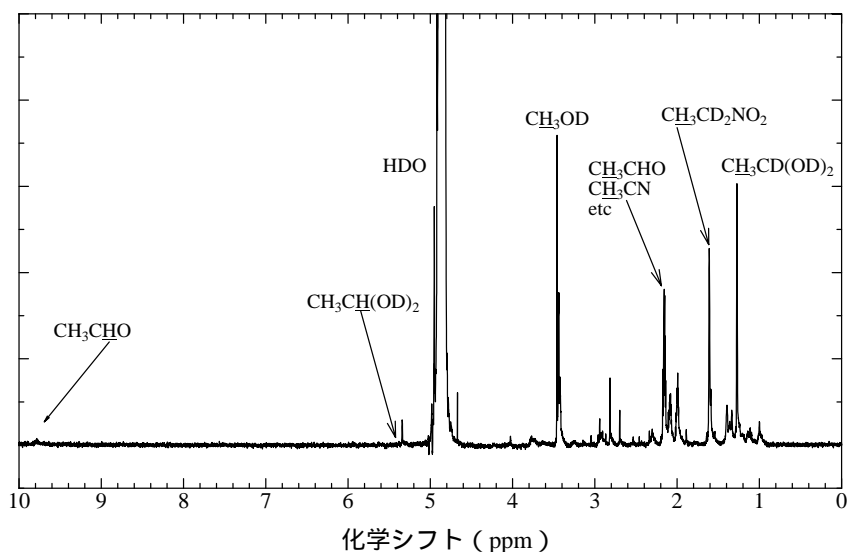


図 2 . 超臨界 D₂O 中における C₂H₅NO₂ の反応生成物の ¹H-NMR スペクトル (反応時間 : 5 分)

4. 今後の展開

超臨界 D₂O 中における C₂H₅NO₂ の水素の H-D 交換速度を導出することは C₂H₅NO₂ の主な分解反応に重要とされる互変異性化に関して重要な知見を与える。そこで高温高压流通型 NMR プローブを用いて超臨界 D₂O 中における C₂H₅NO₂ の H-D 交換速度を導出した後、分解反応の ¹H-NMR スペクトルをその場観測し、反応機構の詳細に関する研究を当日発表する予定である。

(参考文献)

- 1) M. T. Klein et al. *J. Supercrit. Fluids* **1996**, 9, 26-32.
- 2) M. Goto et al. *J. Supercrit. Fluids* **2005**, 33, 243-246.
- 3) F. Amita et al. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, 75, 467-471.
- 4) 分子構造総合討論会 2004 要旨集 3D03.