

氏 名	むか いて まさ のぶ 向 出 政 伸
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 3075 号
学位授与の日付	平 成 18 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on the reactions in sub- and supercritical water with flow-type high-temperature and high-pressure NMR probe (流通型高温高压 NMR による亜臨界および超臨界水中の反応の解明)
論文調査委員	(主 査) 教 授 加 藤 重 樹 教 授 寺 嶋 正 秀 教 授 杉 山 弘

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、超臨界水中での速い反応の解析に用いることの出来る急速混合流通型の高温高压 NMR プローブを初めて開発し、これを用いて実際に反応の速度を求め、また、高温水中の反応メカニズムを明らかにした研究を記述したものである。全体として4章よりなっている。

第一章では、超臨界水及びその中での化学反応の研究の意義と歴史、また、高温・高压 NMR プローブのこれまでの歴史的發展について概観し、本研究の位置付けを行っている。

第二章では、流通型高温高压 NMR プローブの開発・製作について、その詳細を記述している。本プローブは、内径 90mm の 270M 超電導 NMR の bore 中に挿入して使用し、超臨界水を流通させ、420°C、50MPa の圧力に耐えることが必要である。超臨界状態は、高温超臨界水(500°C 程度)とサンプル溶液との急速混合によって生成し、反応測定の間分解能を数秒以下に押さえる。そのために、500°C の超臨界水を作る小型加熱装置と、混合部を開発した。次いで、非磁性・非金属で、600°C、60MPa の条件に耐える窒化珪素の試料管を開発し、これとチタン系金属配管との接合部を工夫した。更に、2つの補助ヒーターと窒素気流による加熱を用いて温度コントロールを行った。これらの結果、任意温度の超臨界水中で NMR シグナルが得られるようになった。

第3章では、開発したプローブを用いた、フェニルビニルエーテルの Claisen 転位の速度定数の決定について記述している。1, 3, 3, 1 パルス列法によって水のプロトンシグナルを押さえ、混合後の流路の温度制御を厳密に行うことによって、精度の良い1次反応プロットを得て、これから反応速度定数が得られた。温度を変えて反応速度定数を測定し、活性化エネルギーが 25.5kcal/mol と気相反応に比べて格段に低くなっていることを示し、溶媒効果について議論した。

第4章は、ニトロエタンの分解反応の速度と反応機構についての研究結果である。ニトロエタンの高温水中での分解反応については、既に2つのグループがバッチ法で研究しているが、不均一系の反応であったり、生成物の特定をしていないなどの問題があった。本研究では、280—340°C の温度範囲について、生成物の同定と速度定数の決定を行った。その結果、高温水中の分解速度がこれまでの報告の20倍以上大きいこと、また、主生成物の一つであるアセトアミドが、反応中間体である N-ヒドロキシアセトアミドから生成していることが解った。このように、本研究では、流通型高温高压 NMR プローブを用いる事によって、高温水中の化学反応について新たな知見が得られることが示された。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

超臨界水中での化学反応は、その物理化学的興味と工学的実用的要求から広く研究されている。しかしながら、反応条件が 370°C、200気圧以上と過酷であるために、反応速度や機構の研究は十分とは言えない。このような条件下で速度論的研究を行うためには、新しい装置の開発が不可欠である。

本研究は、超臨界水中での反応の速度論的研究を行うための武器として、急速混合法によって超臨界水を瞬時に生成させ、

流通法によってその中での反応の経時変化を得る方法を採用し、これと化合物同定能力の高い NMR とを組み合わせる方策を採っている。これが流通型高温高压 NMR プローブである。しかし、超電導マグネットの bore 中にこのようなシステムを組むのは非常に難しく、その開発には多くの新しい発想が必要である。向出氏は高压の専門家である網田技官の助けを得て、このような装置の開発に成功し、超臨界流体の速度論的研究に道を開いた。論文の第 2 章では、開発の要点が語られている。特に、試料管、試料管と流路との連結部、温度制御における難問の克服がポイントとなっていることが伺える。

開発したプローブの性能の検証をかねて、第二章で記述されている、フェニルビニルエーテルの Claisen 転位の反応速度の研究が行われた。このプロトタイプの転移反応は比較的低温でよく研究されており、1 次反応であることが確立しているので、この反応を基準的な反応として用い、低温での再現を示すと共に、更に高い温度に外挿する実験を行って、活性化エネルギーが良い精度で決定できることを示した。

次いで、主要な反応であるにもかかわらず、反応機構や反応速度が確定できていないものの一つであるニトロアルカンの分解反応を取り上げた。高温水中および超臨界水中での反応速度を決定し、活性化エネルギーを求めて、高温水の溶媒効果を明らかにした。また、反応速度がこれまでの報告の 20 倍も大きいことを示した。さらに、反応生成物（アルデヒド、酸、アミド、ニトリルなど）の内、アミドの生成のルートが、これまでの予想とは異なり、N—ヒドロキシアシルアミドを中間体としていることを NMR を用いて突き止めた。

これらの研究成果は、これまで有効な反応速度決定法、反応機構決定法を持たなかった超臨界水反応の速度論的研究に、新しい方法論を与え、また、現実にとどの様に流通型高温高压プローブが活用できるか、問題点は何かを示す事によって、今後の研究への大きな力となったという点で、高く評価される。従って、審査員一同は、本研究が博士（理学）の学位論文として価値あるものと認めた。なお、主論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した研究分野についても試問した結果、合格と判定した。