

高温高压水-メタノール混合溶媒中の有機反応に対する溶媒効果の解析

2021年3月修了予定 環境システム学専攻 47196658 島田 綾子

指導教員：秋月 信 講師

キーワード：高温高压混合溶媒、溶媒効果、反応速度論

1、緒言

高温高压条件下の溶媒は、有機反応において重要な種々の物性が常温常圧と比べて大きく異なり、また温度と圧力によってそれら物性を制御することが可能である(図1)。特に高温高压水は、誘電率が低く有機物と混和しやすいことに加え、臨界温度付近でイオン積が極大となるといった興味深い特徴を有し、安価かつ無害という水の特徴と相まって有機反応の溶媒としての利用が期待されている。

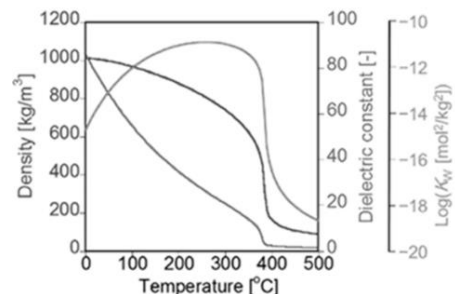


図1 水物性(密度、誘電率、イオン積)の温度依存性

近年、高温高压水にアルコールを混合することで、溶媒の物性をより精緻かつ広範に制御することが期待され、物性の解明^[1]や反応への利用^[2]が検討されている。水-アルコール混合溶媒はその組成に応じて酸性度や塩基性度といったマクロ物性^[3]や溶媒構造が変化し、特に高温高压条件では特異的な性質を持つことが知られており、溶媒物性に関する様々な研究が進んでいる。例として、図2に混合溶媒の密度・粘度を示すが^{[1][4]}、混合によって物性が大きく変化すること、またその挙動は必ずしも単調な比例関係にはならないことが分かる。このような、高温高压水-アルコール溶媒を持つ溶媒が反応に与える効果は未解明な点が多く、反応の速度や選択制に与える影響の基礎的解明が求められている。

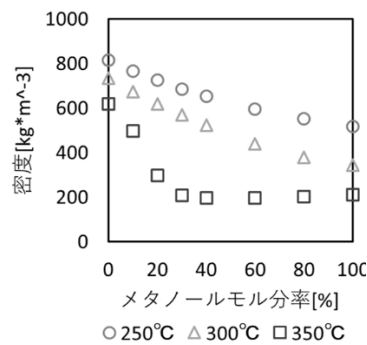


図2-1 水-メタノール溶媒の誘電率

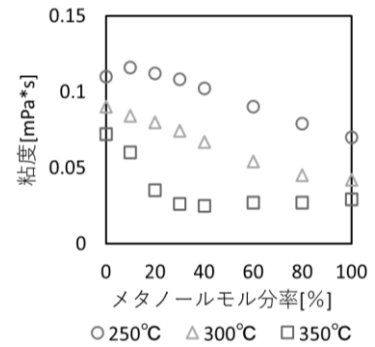


図2-2 水-メタノール溶媒の粘度

2、研究目的

本研究では、溶媒の混合率を操作して高温高压溶媒の物性を変化させることで、高温高压条件下の水-メタノール混合溶媒を持つ溶媒効果を解明することを目的とする。高温高压水中のピネンの異性化反応をモデル反応として、混合溶媒が与える溶媒効果の実験的検討を行った。また、得られた結果を考察するにあたって、分子動力学シミュレーション(MD計算)を行い、高温高压混合溶媒の物性や、溶媒中にある基質の状態を計算によって求めることを試みた。

3、実験方法

3.1 流通式反応装置を用いた実験

実験は、図4に示す固定床流通式装置で行った。反応管には内径0.43 cmのsus316管を用い、反応管内の混合を促進するためsusボールを充填した。反応は、所定温度、圧力の水、メタノール、反応基質および内標準物質を流通することで行った。反応条件は、圧力20 MPaで固定し、反応温度は250°Cまたは300°Cとした。また、反応時間の指標として空間時間（反応管体積を体積流量で除した値）を用いて、30 s-150 sの間で制御した。メタノールモル分率(X_m)は、0%-60%の間で変化させた。生成物の分析には、GC-FID、GC-MSを用いた。

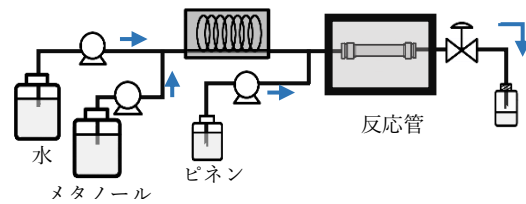


図3 反応装置図概略

3.2 分子動力学シミュレーション

分子動力学(MD)計算ソフトのGromacsを用いて水-メタノール混合溶媒の溶媒物性および局所構造のシミュレーションを行った。各溶媒分子に働く分子間力の運動方程式を計算することで、溶媒の物性値を計算できる。結果の描画にはWinmostarを使用した。水分子メタノール分子のモデルとして、SPC/EモデルとOPLSモデルをそれぞれ使用した^{[6][7]}。計算手順としては、まず分子を配置しただけのモデルに対して構造最適化（ポテンシャルエネルギー最小化）を行い、次に所定の温度にしてMD計算を行い、温度・圧力一定条件でMD計算を行う。所定の温度圧力になったら、同じ条件で本計算を行った。

4、実験結果と考察

4.1 ピネン誘導体化反応

まず、反応温度250°Cでのピネンの転化率を図4に示す。ここから、水のみを使った反応では、最終的な転化率が低く留まるのに対して、メタノール混合溶媒では転化率が高くなっても反応が進行することが判明した。

主な生成物はリモネン、テルピネオール、テルピノレンの三種類であり、それ以外にもアロシメンやテルピネン各種、カンフェンなどが見られた。全体としては単環の生成物の選択性が高い傾向にあった。

○速度論解析

生成物を単環、複環、鎖状構造の3グループに分けてそれぞれR1、R2、R3反応とし、速度論解析を行った(図5)。これらのグループは、既往研究^[5]により、それぞれブレンステッド酸による反応、ルイス酸による反応、ラジカル反応によって生成すると考えられる。各反応を一次反応とみなしフィッティングを行った。図6にフィッティング結果の一例を示

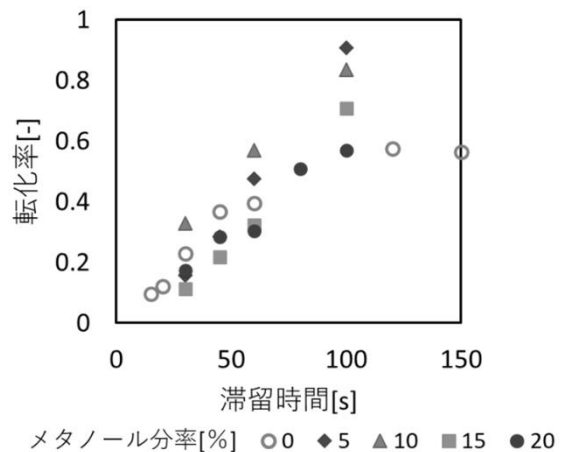


図4 各メタノール分率におけるピネン転化率 (250°C、20 MPa)

すが、実際の収率と計算で求めた反応曲線がよく一致しているためフィッティングはうまく機能していると考えられる。

フィッティングの結果算出した反応速度を図7に示す。250°C、300°Cの両方でブレinstedd酸反応が特に進行しやすいことが分かる。また、メタノール分率10%~20%で k_1 が特に高い値となる。また、250°Cのときは、R2、R3の反応はあまり進まないが、300°Cの場合は、メタノール分率が高くなるにつれてR3の反応も進行することが分かった。

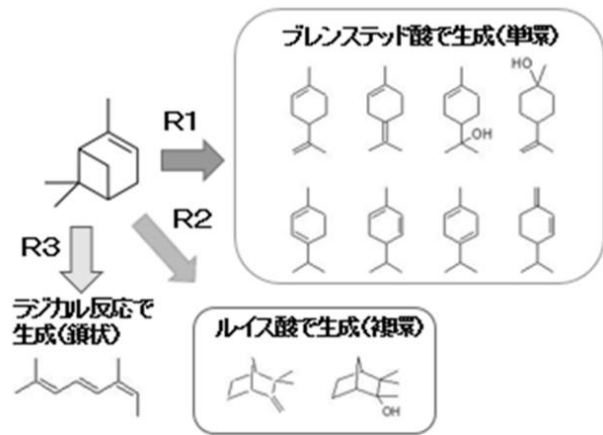


図5 生成物を反応経路ごとに分類

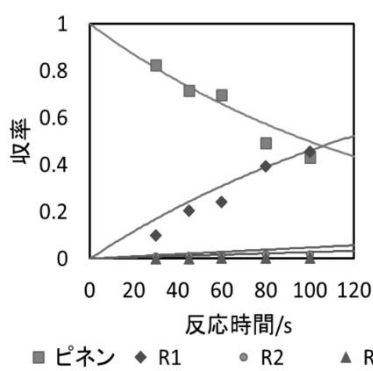


図6 フィッティング結果の例($X_m=0.2$)

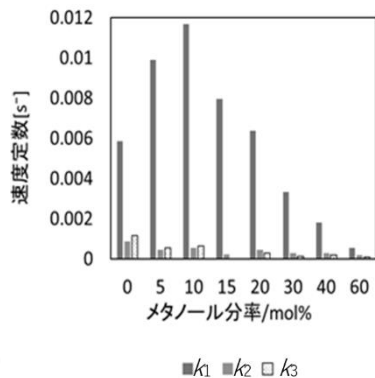


図7-1 反応温度250°Cでの速度定数

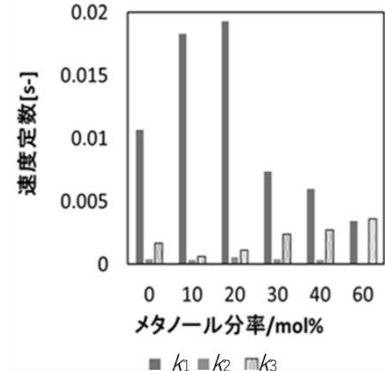


図7-2 反応温度300°Cでの速度定数

○生成物選択性

生成物をより詳細に分析した。250°Cの場合は、メタノール分率が変化しても生成物の割合はそれほど変わらなかった。一方、300°Cで実験を行った場合の生成物の収率を図8に示すが、メタノール分率によって生成物の種類が大きく変化することが分かる。特に、 $X_m=0.60$ の場合生成物はほぼリモネンとアロシメンだけであった。

ここで、300°Cにおいては $X_m=0.40$ までは液相、 $X_m=0.60$ では超臨界であることを考えると、臨界点付近ではメタノール分率を変化させることで、反応の種類や進行しやすさが大きく変化することを示すと考えられる。

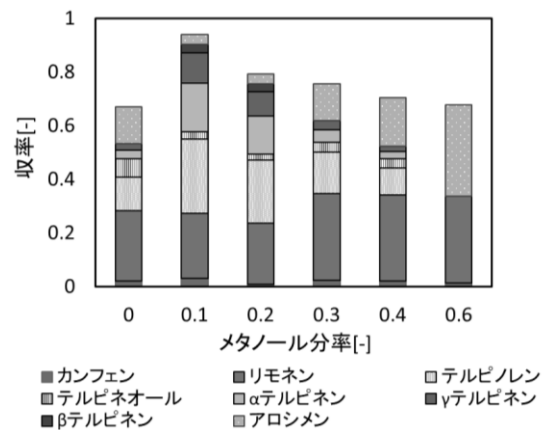


図8 反応時間100s・反応温度300°Cでの各生成物の収率

5.1 混合溶媒のMD計算

溶媒の物性をより詳しく解析するため、MD 計算を行った。Gaussian でシミュレーションを行い、Winmostar で図表化した。溶媒密度、粘度、比誘電率について文献値とともに図 9 に示した。実験による文献値のある密度、粘度の計算結果をみると、数値には若干のずれがあるが、傾向はおおむね正確な値が出ているとみなした。

MD 計算の結果、比誘電率はメタノール分率 10%~20%程度までは高い値を示し、それ以上の割合になると減少することが分かった。

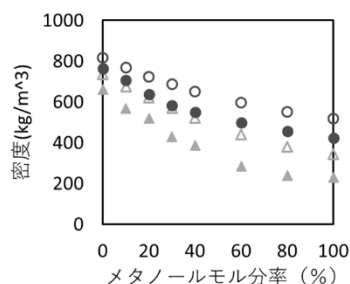


図 9-1 混合溶媒の密度

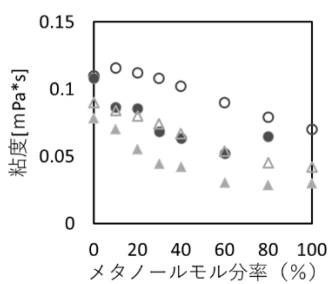


図 9-2 混合溶媒の粘度

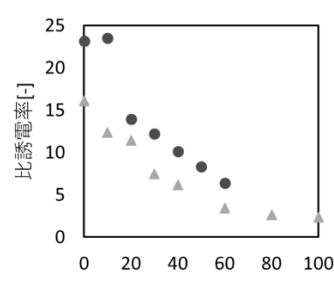


図 9-3 混合溶媒の誘電率

5.2 MD 計算結果をもとにした考察

図 7 に示すように、混合溶媒がもつブレンステッド酸触媒効果はメタノール 10%~20% 付近で大きくなった。図 9-3 より、比誘電率は 10%までとても高く、その後緩やかに下がることから、メタノール混合率 10%付近の溶媒で反応が促進されるのは比誘電率が大きく、イオン性の反応が進行しやすいことに関係している可能性がある。

また、図 8 に示す通り、300°C・ $X_m=0.60$ では生成物が特異的であったが、この条件における誘電率の値は 250°Cや 300°Cの $X_m=0.40$ 以下のときと比較して小さく、誘電率が小さいことでラジカル反応である R3 が進行しやすくなった可能性も考えられる。

6、結言

本研究では、高温高压水-メタノール混合溶媒の物性が有機反応、とくに異性化反応に与える影響の検討を行った。溶媒混合比を操作することによって、生成物の種類や反応速度に変化がみられ、メタノール分率 10%付近での反応促進効果が確認できた。また、MD 計算の結果、密度に加えて誘電率や拡散係数が大きく変化することが分かり、これらの物性が反応に影響を及ぼしていると考えられる。

今回、ピネン誘導体化反応によって、混合溶媒がもつ効果について興味深い結果を得ることができた。今後、他の酸触媒反応で実験を行ったときも同様の効果が得られるかの実験や、混合溶媒中の溶質分子に対する MD 計算などを通じて、より詳細な溶媒効果の解明が期待される。

【参考文献】

- [1]T.Ono et al., *Fluid Phase Equilibria*, **453**(2017)13-23. [2]C.Zhou et al., *Fuel Processing Technol.*, **154**(2016)1-6.[3]A.Duerh et al., *Org. Proc. Res.*, **21**(2017)114-124. [4]保科貴亮, 化学工学会, 第 73 年会要旨集, 2008. [5]Ozkan F. et al., *Chem. Eng.* **91**(2003)257-269. [6]T.Honma et al., *Fluid Phase Equilibria*, **271**(2002)194-197. [7]T.Honma et al., *Phys. Chem.*, **107**(2003)3960.