

東京大学大学院 新領域創成科学研究科

環境システム学専攻

令和2年度 修士論文

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1月21日提出

指導教員：秋月 信 講師

島田 綾子

1. 目次

1. 目次	2
1. 緒言	1
1.1 高温高压流体の特徴と利用.....	1
1.1.1 超臨界・亜臨界流体の特徴.....	1
1.1.2 超臨界流体の利用.....	1
1.2 高温高压溶媒の物性.....	3
1.2.1 高温高压水の物性と特徴.....	3
1.2.2 高温高压アルコールの特徴.....	3
.....	4
1.3 高温高压溶媒での有機反応.....	6
1.3.1 高温高压流体中の有機反応.....	6
1.3.2 高温高压水-アルコール溶媒中での有機反応の例.....	6
1.3.3 溶媒物性が酸触媒反応に与える影響.....	6
1.5 研究目的.....	6
2. 実験方法及び解析手法.....	8
2.1 試薬.....	8
2.2 実験方法.....	9
2.2.1 実験操作.....	9
2.2.2 分析方法.....	9
2.3 触媒の調整.....	11
2.3.1 触媒調整法.....	11
2.4 用語の定義.....	11
3. 混合溶媒中のピネン誘導体反応、シクロヘキサノール脱水反応.....	13
3.1 ピネン誘導体反応.....	13
3.1.1 ピネン誘導体のメタノール分率依存性.....	13
3.1.3 速度論解析.....	19
3.2 シクロヘキサノールの脱水反応.....	22
3.2.1 背景.....	22
3.2.2 水-メタノール混合溶媒中のシクロヘキサノール脱水反応.....	22
4. 水-メタノール混合溶媒の MD 計算.....	23
4.1 溶媒物性の MD 計算.....	23
4.2 考察.....	26
5. 結言.....	27
<参考文献>.....	28

1. 緒言

1.1 高温高压流体の特徴と利用

1.1.1 超臨界・亜臨界流体の特徴

物質は、温度や圧力を変化させることで固体、液体、気体と状態を変える。ところが、一定の温度・圧力以上になると、液体と気体の両方の特徴をもつ臨界状態となる。(図 1.1) 物質が超臨界状態になる温度・圧力を臨界点といい、臨界点は物質によって異なっている。(表 1)超臨界状態では、密度や拡散係数といった様々な種類の物性値が液体と気体の中間の値をとるようになる^[1]。(表 2)

1.1.2 超臨界流体の利用

超臨界流体は、通常の気体や液体にはない特異的な性質をもつため、様々な分野で利用され研究が進んでいる。その中でも、実用化されている分野や実用化にかなり近い技術について紹介する。

まず、超臨界流体の中では、超臨界二酸化炭素を用いた技術が数多く開発されている。二酸化炭素は臨界点が水に比べて低温・低圧であるため、超臨界状態にするのが比較的簡単である。二酸化炭素は常温で気体であり、超臨界状態で気液平衡状態となるため、超臨界状態で抽出反応などを行ったあと、溶媒と反応に使用した物質を分離しやすい。

一方、超臨界水を用いた技術も一部実用化がなされている。超臨界水は酸化力が非常に強く、有機物を非常に分解しやすいという性質をもつ。そのため、排水処理や原油の分離への利用が検討されている。ここで紹介したもの以外にも、様々なところで超臨界流体の特徴を活かした利用法の研究・開発が進められている。

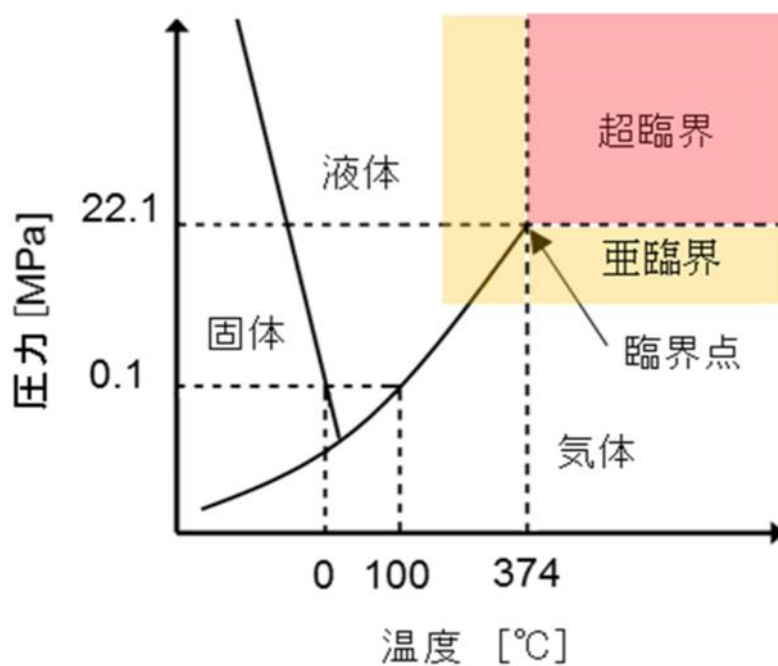


図 1-1 水の状態図

物質	水	メタノール	二酸化炭素
臨界温度[°C]	374	240	31
臨界圧力[MPa]	22.4	8.09	7.38

表 1 各溶媒の臨界点

物性	気体	超臨界	液体
密度[kg/m ³]	0.6~2	200~900	600~1600
粘度[10 ⁵ Pa*s]	1~3	1~9	20~300
拡散係数[10 ⁸ m ² /s]	1000~4000	1~40	0.02~0.2
熱伝導率 [mW/m/K]	4~30	20~150	80~250

表 2 超臨界流体の物性特性

1.2 高温高压溶媒の物性

1.2.1 高温高压水の物性と特徴

高温高压流体は、温度圧力に応じて物性が大きく変化する。例えば、水は 374°C、22.1MPa 以上で超臨界状態となるが、温度・圧力がそれより少し低い亜臨界状態では、誘電率やイオン積といった様々な物性が常温常圧と比べて大きく異なってくる。(図 1-2)

高温高压水は、臨界温度に近づくにつれて誘電率が低くなるため、そして、臨界温度付近でイオン積が極大となることから、溶媒の触媒としての性質が高まる。以上のことから、高温高压水は有機反応の溶媒として有利に使うことができる。

1.2.2 高温高压アルコールの特徴

水やアルコールといった純物質であっても、温度と圧力を操作することで溶媒物性が大きく変化することが分かったが、複数の溶媒を混ぜることで溶媒の性質はさらに面白い特徴をみせ、この溶媒物性を実際の反応に応用することも検討されている^[2]。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 1-3～図 1-5 に混合溶媒の密度・粘度及び誘電率を示すが^{[4]-[6]}、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-アルコール溶媒が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。

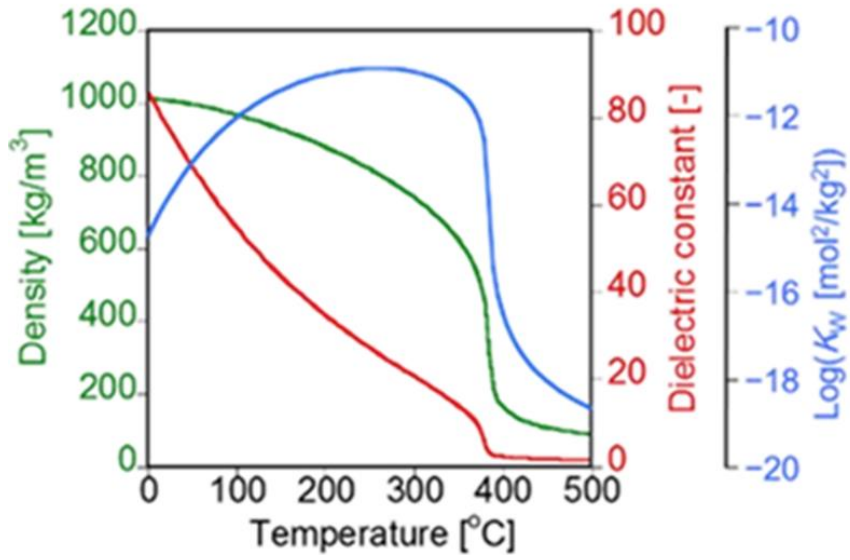


図 1-2 25MPa における水物性の温度依存性

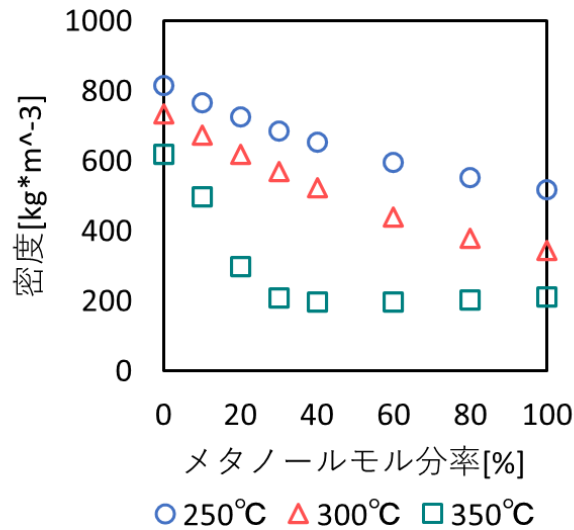


図 1-3 水-メタノール混合溶媒の密度

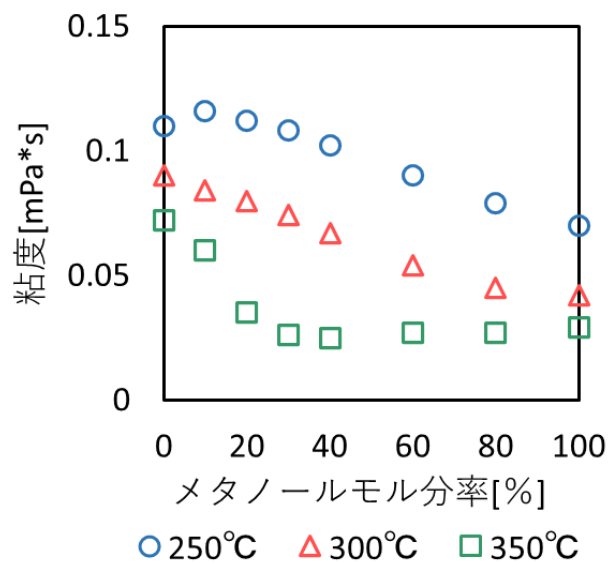


図 1-4 水-メタノール混合溶媒の粘度

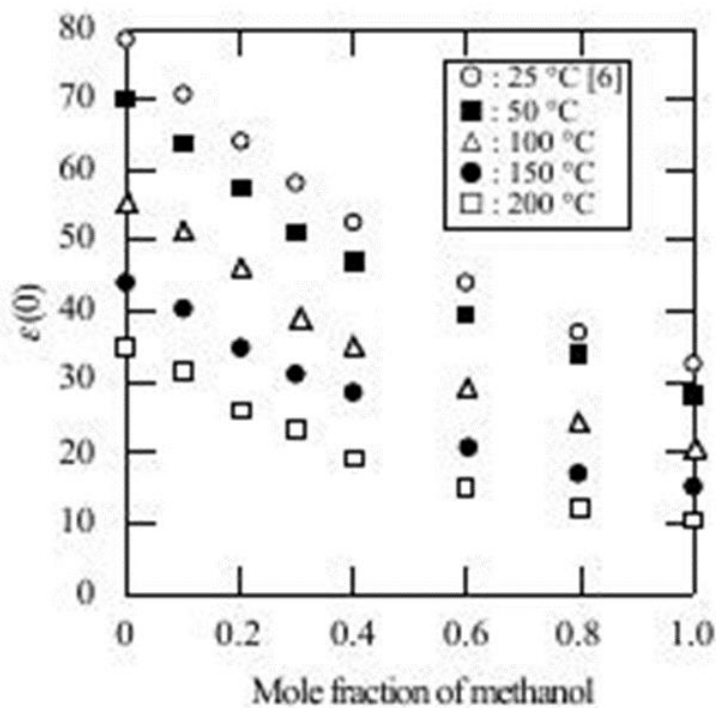


図 1-5 水-メタノール混合溶媒の誘電率

1.3 高温高压溶媒での有機反応

1.3.1 高温高压流体中の有機反応

図 1-4 で示したように、超臨界水は臨界点付近で誘電率が低下するため、極性の低い有機物と混和しやすくなる。常温の水や低分子のアルコールは極性が高く、通常は有機反応には適さない。しかし、溶媒の極性が小さくなることで、有機反応の場として利用が可能になる。

1.3.2 高温高压水-アルコール溶媒中での有機反応の例

高温高压水-メタノール中で実験を行った例として、酢酸エチルやマロン酸ジエチルを使用した加水分解、エステル交換反応があげられる^[7]。この実験により、水とメタノールを混合したことによる酸性度低下が加水分解を抑制している可能性が示唆されている。

1.3.3 溶媒物性が酸触媒反応に与える影響

高温高压溶媒では、拡散係数が増加することから酸塩基触媒の利用も有効になり、アルキル化反応^[8]や脱水反応^[9]など、様々な研究報告例がある。高温高压溶媒の物性は様々な酸・塩基反応に応用されることが期待されている。

1.5 研究目的

この章では、高温高压溶媒や高温高压水-アルコール溶媒の特徴と、これらの溶媒中で進行する有機合成反応について述べてきた。高温高压水や高温高压アルコールは有機反応場として利用することができ、温度・圧力によって物性を連続的に変化させることができるため、より高い精度で目的物質を得られることが期待されている。

また、既往研究により、溶媒である水の物性変化は高温高压条件での固体触媒反応の表面状態に変化を与えることが分かっている^[10]。一方で、混合溶媒の物性自体の変化が有機合成反応に与える影響もさまざまな実験により検証されているが、未だ明確な知見が集まっていない。高温高压水-メタノール溶媒の溶媒効果を解明するためには、固体触媒反応で得られた知見やこれまで混合溶媒で行われてきた研究結果をもとに総括的な分析が必要になる。

本研究では、水-メタノール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が持つ溶媒効果を解明することを目的とする。高温高压水中の固体酸触媒反応に使用されたピネンの異性化反応^[11]をモデル反応として、混合溶媒が与える溶媒効果の検討を行った。また、上記の実験で得られた混合溶媒の触媒効果を確認するため、シクロヘキサノールの脱水反応も検討した。

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た。

これらの実験及びコンピューターを用いたシミュレーションによって、高温高压水-メタノール溶媒が持つ溶媒効果の解明を目指し、高温高压流体がより魅力的な有機合成の場として利用できる可能性を模索した。

2. 実験方法及び解析手法

2.1 試薬

実験には、以下に示す試薬を用いた。

・溶媒

蒸留水（蒸留水製造装置アクエリアス（RFD240HA ADVANTEC 製）にて精製）
メタノール

・反応基質

α -ピネン
シクロヘキサノール

・標準物質

[ピネン]

ピネン 富士フィルム和光純薬製
オクタン 富士フィルム和光純薬製
リモネン 富士フィルム和光純薬製
テルピネオール 富士フィルム和光純薬製
テルピノレン 富士フィルム和光純薬製
 α, β, γ テルピネン 富士フィルム和光純薬製
カンフェン 富士フィルム和光純薬製
アロオシメン 富士フィルム和光純薬製

[シクロヘキサノール]

シクロヘキサノール 富士フィルム和光純薬製
メチルシクロペンテン 富士フィルム和光純薬製
シクロヘキサン 富士フィルム和光純薬製
メチルシクロヘキサン 富士フィルム和光純薬製
シクロヘキサノン 富士フィルム和光純薬製

・抽出溶媒

ジクロロメタン
酢酸メチル

・触媒

2.2 実験方法

2.2.1 実験操作

本研究は、固定床流通式反応装置を用いて行った。以下に実験操作と反応装置の概略(図 2-1)を示す。

- (1) 水、メタノールを所定の場所に設置し、約 30 分窒素バブリングを行う。バブリング終了後は、瓶の蓋を閉めて窒素で加圧した状態にする。
- (2) シリンジポンプに反応基質溶液を入れる。シリンジポンプは反応基質溶液で共洗いしておく。
- (3) 所定の重量の触媒もしくは SUS ボール(直径 1 mm)で充填した反応管を反応装置に取り付ける。なお、充填した触媒が反応管の外に流出するのを防ぐため、反応管前後にフィルター(SUS316 製, 孔径 0.5 μm)を取り付けている。
- (4) 反応装置に蒸留水を流し、背圧弁を所定の圧力まで 1 MPa ずつ上昇させる。
- (5) 所定の温度まで上昇させた後は、メタノール、反応基質を合わせて流し始め、反応装置に漏れがないか確認する。確認後は冷却水を流し、温度を上昇させる。反応器の温度が所定の温度に到達した後は、温度や圧力が安定するまで 30 分から 1 時間ほど待つ。
- (6) 反応装置が所定の温度、圧力になっていることを確認し、生成物を所定の時間サンプル瓶にて採取する。
- (7) 条件に合わせ温度や各溶媒の流量を変化させ、6-7 を繰り返す。
- (8) 測定終了後は、まずヒーターの電源を切り、保温装置の蓋を開けて反応器の温度を 100°C 以下に下げる。
- (9) 背圧弁の圧力を 1 MPa ずつ下げ、最後に冷却水を止める。

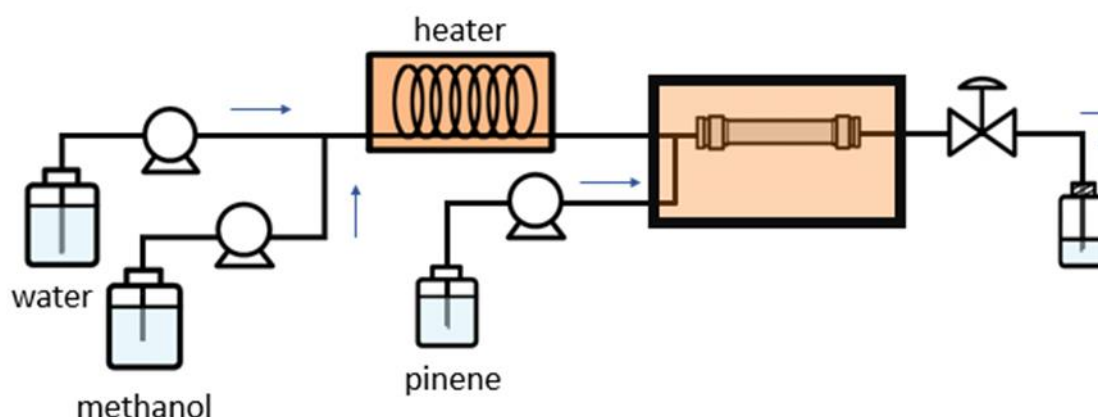


図 2-1 反応装置概略図

2.2.2 分析方法

本実験では、水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフィー(GC-FID)と質量分析計付ガスクロマトグラム(GC-MS)を分析装置として用いた。以下に詳細を示す。

・水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフィー(GC-FID)

反応基質及び主な生成物の定性・定量に用いた。各生成物のピークを図 2-2 に示す。

使用機器及びカラム

使用機器：GC-14B 島津製作所製

カラム：TC-1701(中極性) 内径 0.25 mm 長さ 30 m 膜厚 0.25 μ m GL Science 製

分析条件

キャリアガス及び入口圧： He 75 kPa

セプタムパージ流量： 20 ml/min

スプリット流量： 80 ml/min

Air 入口： 55 kPa

H₂ 入口圧： 60 kPa

メイクアップガス(N₂)流量： 45 ml/min

気化室温度： 250°C

検出器温度： 250°C

検出器感度： 1

反応基質	ピネン	シクロヘキサノール
カラムオープン	100°C 5 min 保持	60°C 5 min 保持
温度プログラム	10°C/min で 250°Cまで昇温	10°C/min で 240°Cまで昇温
サンプル注入量	1 μ l	1 μ l

・質量分析計付ガスクロマトグラム(GC-MS)

反応生成物の構造特定に用いた。

使用機器およびカラム

使用機器：GCMS-QP2010 島津製作所製

カラム： AQUATIC(中極性) 内径 0.25 mm 長さ 60 m 膜厚 1.00 μ m

分析条件

・GC 測定条件

キャリアガス： He

線速度： 30.0 cm/sec

パージ流量： 3.0 ml/min

スプリット比： 100.0

気化室温度： 200 °C

カラムオープン温度プログラム：10 °C/min で 100 °C から 200 °C まで昇温

・MS 測定条件

イオン源温度： 200 °C

インターフェース温度： 200 °C

2.3 触媒の調整

2.3.1 触媒調整法

本研究で用いた TiO₂ 触媒の調整方法について以下に示す。

- (1) 粉末の嵩を減らすため、メノウ乳鉢で粉末をすりつぶす。
- (2) 内径 40 mm のアルミリングに粉末を充填し、プレス機で加圧する。(60 MPa、10 分間)
- (3) ペレット状になった触媒をアルミリングから取り外し、マッフル炉で焼成する。
(600°C で 3 時間焼成、5 °C/min で昇温)
- (4) メノウ乳鉢上で触媒を粉砕し、顆粒状にする。ふるいを用いて 200~300 μm, 300~500 μm に分級する。
- (5) 粉砕した触媒を蒸留水で洗浄する
- (6) 100°C の乾燥機で 2h 乾燥させる。

2.4 用語の定義

・収率 (yield)

反応管に供給された成分 A のうち、目的生成物 R に転化したものの割合

$$Y_R = \frac{C_R}{C_{A0}}$$

(C_{A0} : A の初期濃度 C_R : 生成物 R の濃度)

・転化率 (Conversion)

反応管に供給された成分 A のうち、反応によって消失したものの割合

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$$

(C_{A0} : A の初期濃度 C_A : 反応後の A の濃度)

・滞留時間 (Space time)

滞留時間とは、反応基質や溶媒が反応管を通過する時間である。以下に式を示す。反応管には、触媒やステンレスボールが充填してあるが、計算には反応管全体の体積を使用した。

$$\text{滞留時間[s]} = \frac{\text{反応管体積[cm}^3\text{]}}{\text{流量[ml/s]}}$$

• W/F

反応時間を決める際に指標として用いた。

$$W/F = \frac{\text{触媒充填量[g]}}{\text{体積流量[cm}^3\text{/s]}}$$

• 物質収支 (カーボンバランス)

本論文での物質収支とは、反応後の生成物及び未反応の基質の炭素濃度の総和を、初期炭素濃度で割った値である。今回の実験では、主要な反応はすべて、1分子の基質から1分子の生成物ができる反応だったため、炭素濃度の総和は生成物及び未反応の基質濃度の和となっている。

$$C_{balance} = \frac{\sum C_R}{C_{0\text{ pinene}}}$$

($C_{0\text{ pinene}}$: 初期濃度 $\sum C_R$: 反応後の基質及び生成物の濃度の総和)

3. 混合溶媒中のピネン誘導体反応、シクロヘキサノール脱水反応

3.1 ピネン誘導体反応

本節では、ピネン誘導体反応を水-メタノール混合溶媒中で行った実験について述べる。

3.1.1 ピネン誘導体のメタノール分率依存性

ピネンを反応基質として、水-メタノール混合溶媒中で反応させた。以下に実験条件を示す。

- ・反応温度： 250°Cまたは 300°C
- ・反応圧力： 20 MPa
- ・基質初期濃度： 0.10 mol/L
- ・メタノールモル分率： 0% ~ 60%
- ・滞留時間： 30s ~150s

得られたサンプルを GC-FID で測定した結果を図 3-1 に示す。図 3-1 で示したものは、メタノール分率 20%、反応時間 100s のものを使用した。GC-MC の結果と合わせて生成物の種類を特定した結果、ジクロロメタン、オクタン、ピネン、カンフェン、アロオシメン、リモネン、テルピノレン、 α -テルピネン、 β -テルピネン、 γ -テルピネン、テルピネオールのピークが確認された。また、それ以外にも少量のピークがいくつか確認されたが、物質の特定には至らなかった。そのため、今回の解析では上記の物質のみを生成物として集計し、それ以外の物質の総量はピネン転化率から逆算して求めることとした。また、250°C、300°Cにおいて滞留時間ごとの炭素収支をそれぞれ求め図 3-2、図 3-3 に示した。

各メタノール分率でのピネン転化率を図 3-4、図 3-5 に示した。まず全体的な傾向について説明すると、反応時間が増加するにつれて転化率も上昇していることが分かる。また、メタノール分率が高くなるほどは転化率が下がっていく傾向がみられた。また、水のみで反応を行った場合は転化率の上昇速度が速い段階でゆるやかになるのに対し、メタノールを添加した溶媒のときは転化率がかなり高くなっても反応が進行した。今あげた傾向は、反応時間 250°C・300°Cの両方で同じようにみられた。

次に、各生成物の種類と収率を図 3-6、図 3-7 に示した。特に収率が高かったのは、リモネン、テルピノレン、テルピネオールの 3 種類である。また、反応温度 300°Cの場合は、上記の物質に加えて α -テルピネン、 β -テルピネン、アロオシメンの収率が高くなっていた。全体的な傾向をみると、メタノール分率 20%で最大収量となった後、メタノール分率が増加するにつれて収量が減少していく傾向がみられた。250°Cの実験結果では、どのメタノール分率でも生成物の内訳がそれほど変わらないのに対して、300°Cではメタノール分率によって生成物の種類が大きく異なっていた。具体的には、リモネンとカンフェンの収量はほぼ変化がなく、テルピネオール、 α -テルピネン、 β -テルピネンはメタノールモル分率 10%~20%で極大をとった後メタノール分率の上昇と共に収率が減少した。一方でアロオシメンに関しては、メタノールモル分率 10%~20%で極小となり、メタノール分率が増加するにつれて収量も増加した。

上記の結果について簡単に考察すると、混合溶媒の臨界点が大きく関わっている可能性が高い。反応温度 250°Cではメタノール分率 85%で超臨界状態となるのに対し、反応温度 300°Cではメタノール分率 45%で超臨界状態となるため（図 3-8）、臨界点の前後で溶媒の物性や反応物付近の溶媒の状態が変化することで、反応経路に大きく影響したと考えられる。

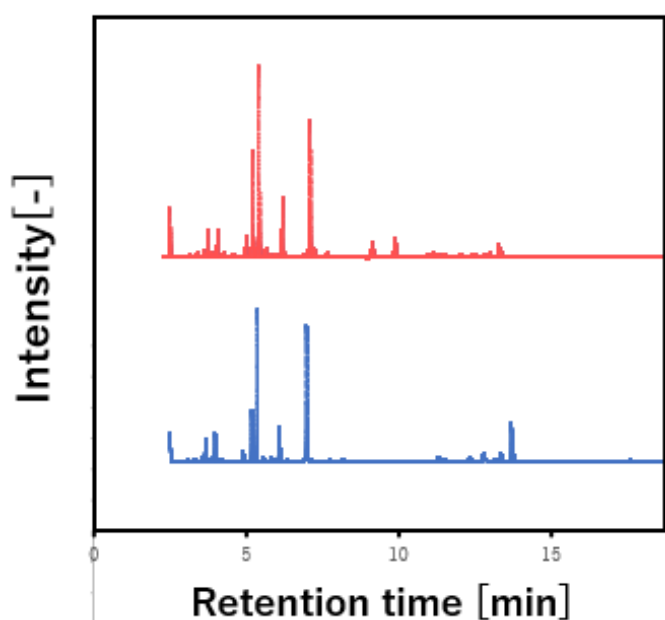


図 3-1 生成物の GC-FID ピーク

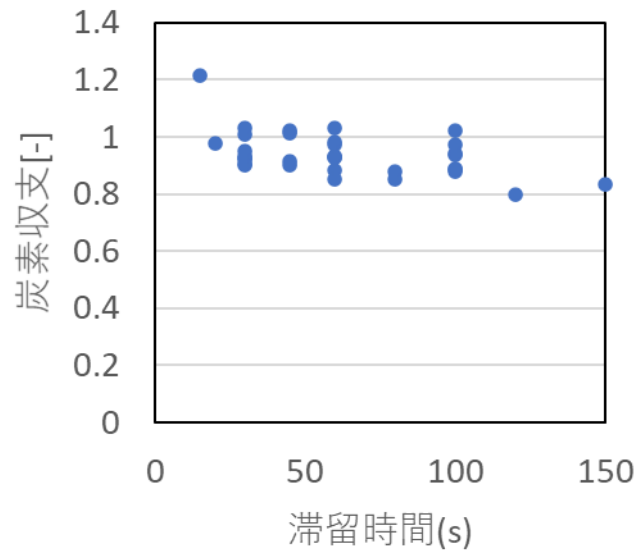


図 3-2 滞留時間ごとの炭素収支 (250°C)

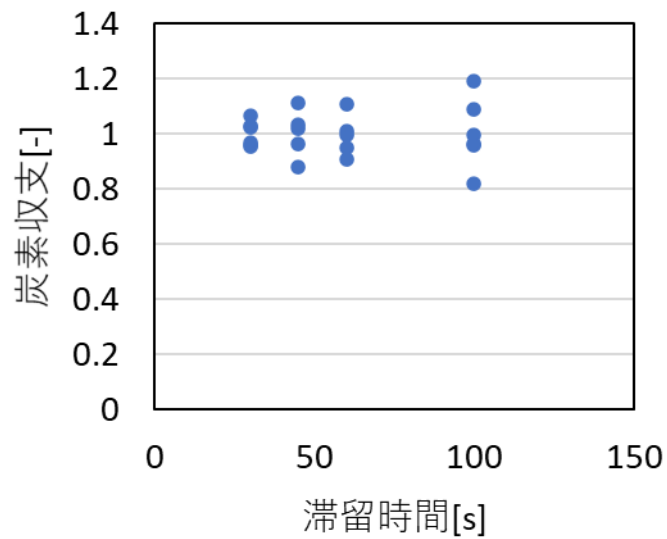


図 3-3 滞留時間ごとの炭素収支 (300°C)

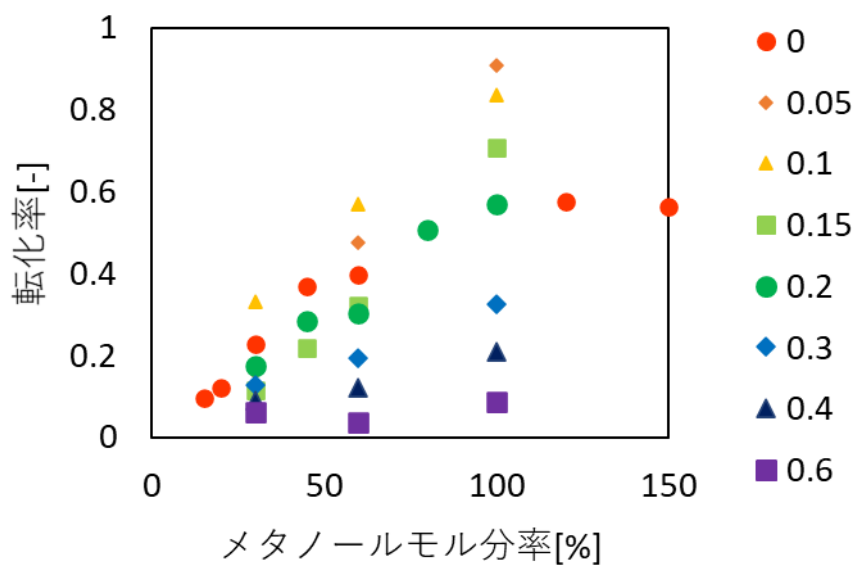


図 3-4 各メタノール分率でのピネン転化率 (250°C)

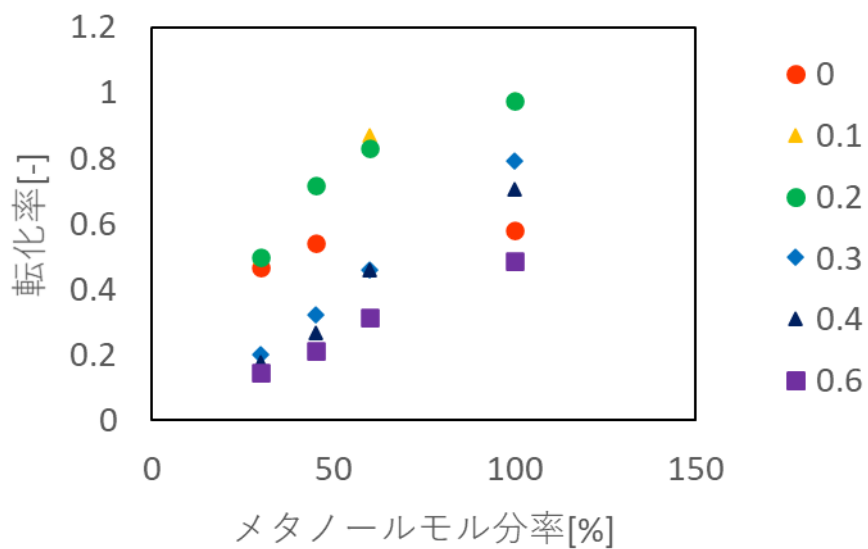


図 3-5 各メタノール分率でのピネン転化率 (300°C)

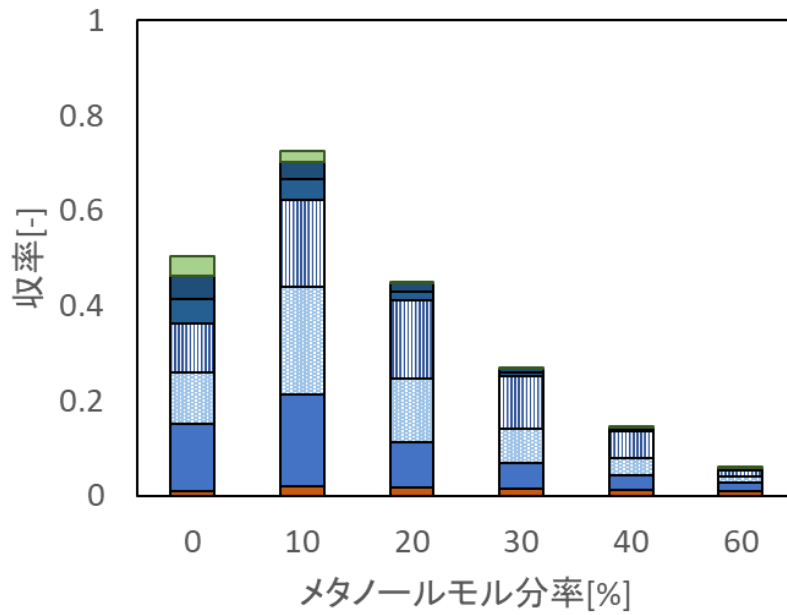


図 3-6 反応温度 250°Cでの生成物 (反応時間 100s)

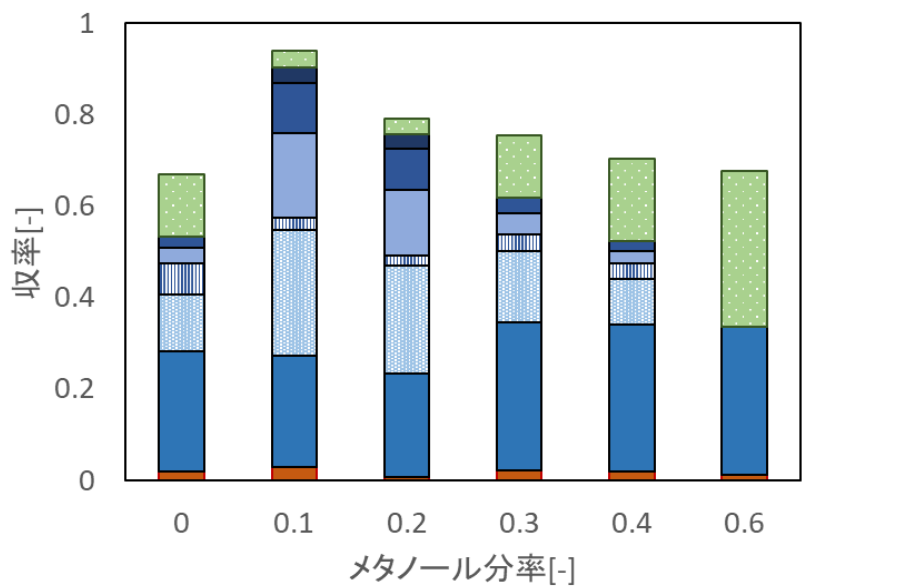


図 3-7 反応時間 300°Cでの生成物 (反応時間 100s)

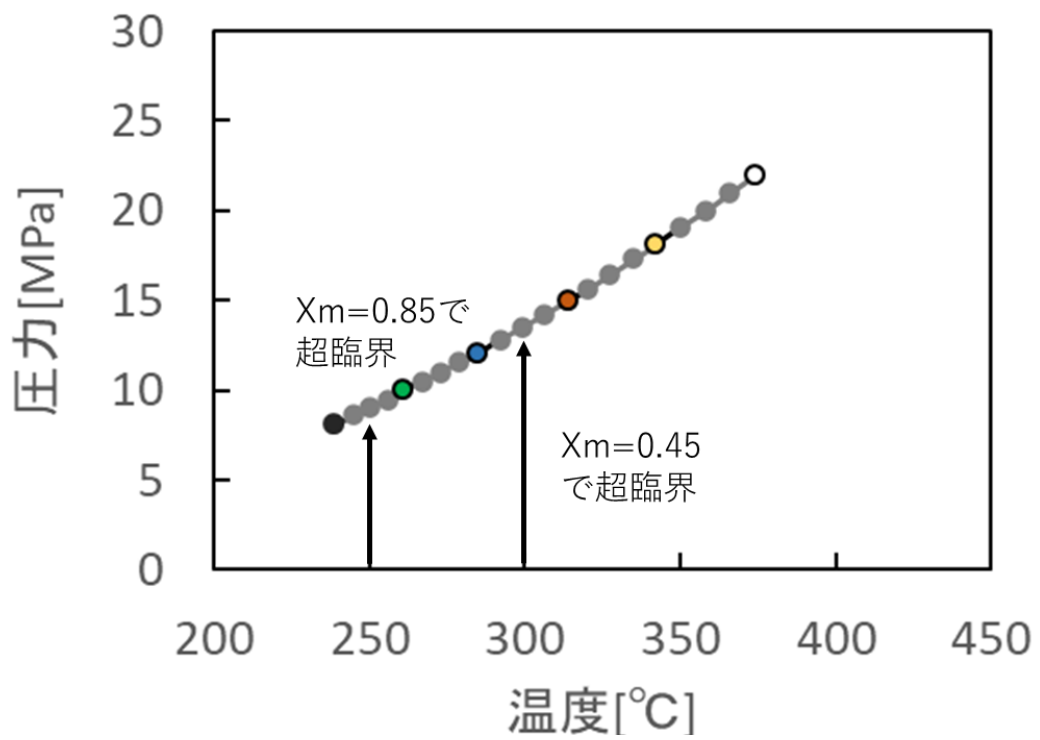


図 3-8 水-メタノール混合溶媒の臨界点

3.1.3 速度論解析

水-メタノール混合溶媒中でのピネン誘導体化反応に対して、速度論的解析を行う。速度論解析を行うにあたって、ピネンの反応経路はかなり複雑であるため、まずは反応初期の生成物の分岐に焦点をあてて解析を行った。既往研究により、ピネンの反応経路はブレンステッド酸触媒によって単環の生成物ができる反応 (R1)、ルイス酸触媒によって複環の生成物ができる反応 (R2)、そしてラジカル反応によって鎖状の生成物ができる反応 (R3) の 3 種類に分類できるという報告がある。本研究では、ピネン誘導体反応の生成物を R1、R2、R3 の 3 つのグループに分け (図 3-9)、各グループの収率を解析することで、反応初期の分岐に対する考察をしていく。

まず、速度論解析を行う上で、すべての反応がピネンに対して一次反応として進行し、グループ間での生成物の移動 (例えば、一度 R1 で進んだ生成物が R2 のグループの物質になること) は、起こらないと仮定して計算を進めた。各反応がピネンの濃度に 1 次と仮定すると、以下のような式で表すことができる。

$$\frac{dC_1}{dt} = k_1 C_{pinene}$$

$$\frac{dC_2}{dt} = k_2 C_{pinene}$$

$$\frac{dC_3}{dt} = k_3 C_{pinene}$$

$$\frac{dC_{pinene}}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3) C_{pinene}$$

この式を解くと

$$C_1 = C_0_{pinene} \{1 - \exp(-k_1 t)\}$$

$$C_2 = C_0_{pinene} \{1 - \exp(-k_2 t)\}$$

$$C_3 = C_0_{pinene} \{1 - \exp(-k_3 t)\}$$

$$C_{pinene} = C_0_{pinene} \exp\{-(k_1 + k_2 + k_3)t\}$$

各メタノール分率で、それぞれのグループの収率とピネンの転化率を、最小二乗法を用いてフィッティングを行い、 k_1, k_2, k_3 の値を求めた。フィッティングの例として、250°Cメタノール分率 20%でのフィッティング結果を示した(図 3-10)。他の条件でもフィッティングを行ったが、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 3-11、図 3-12 に示す。250°C、300°Cの両方でブレンステッド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。

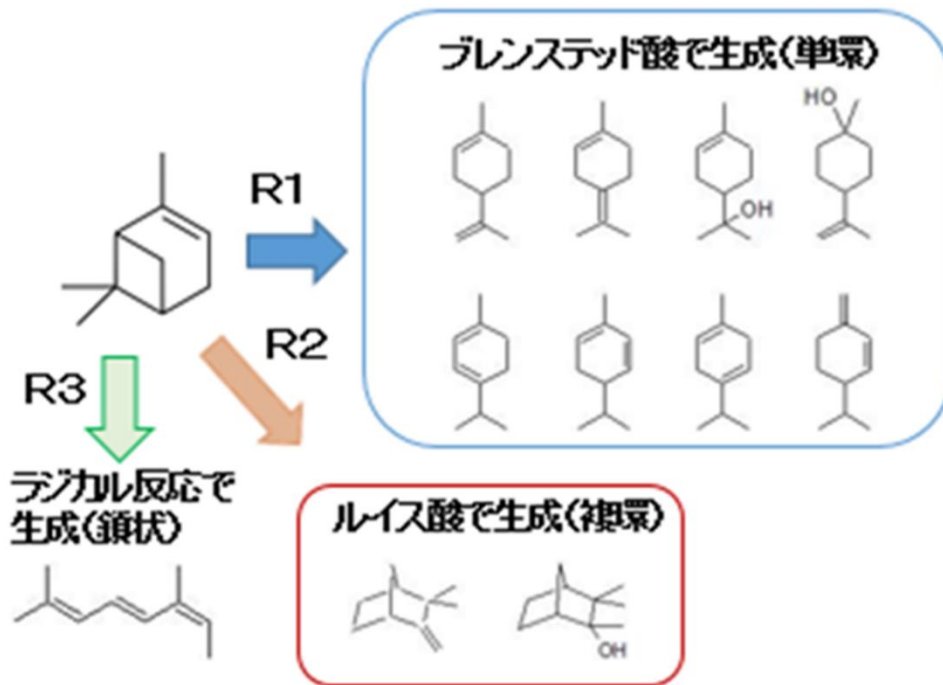


図 3-9 ピネン誘導体化反応

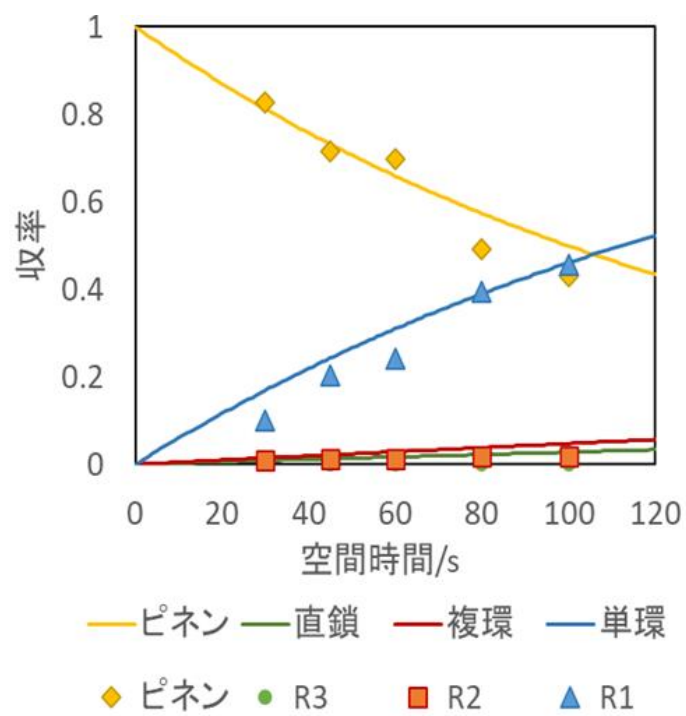


図 3-10 フィッティング結果の例

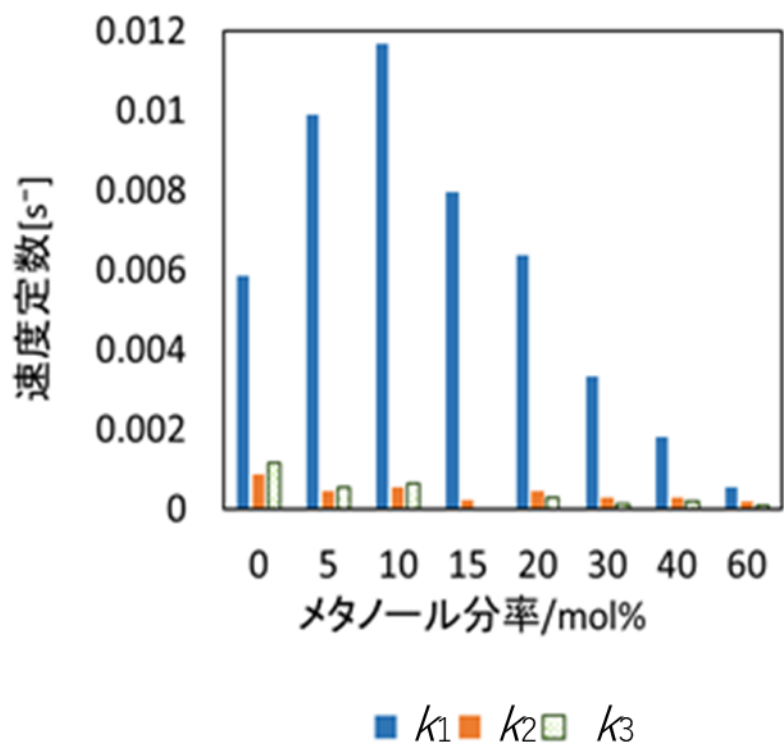


図 3-11 反応温度 250°Cでの速度定数

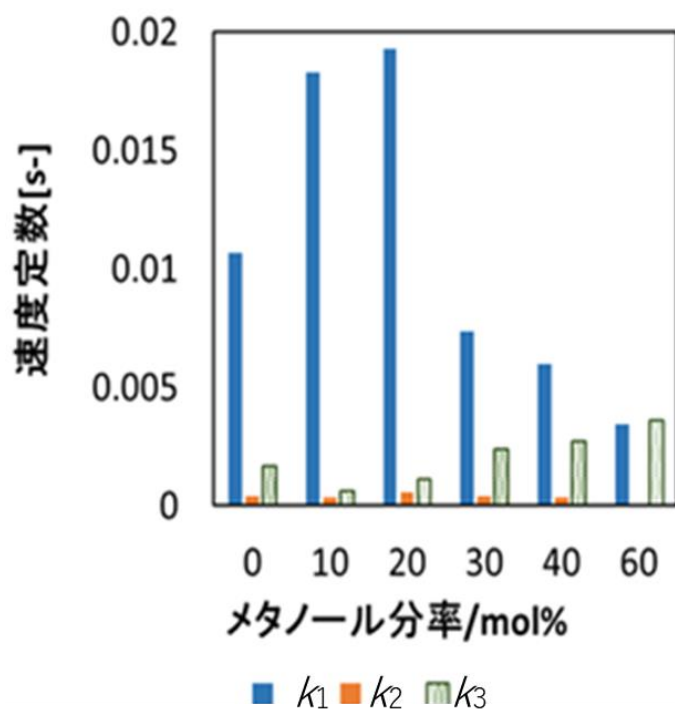


図 3-12 反応温度 300°Cでの速度定数

3.2 シクロヘキサノールの脱水反応

3.2.1 背景

ピネン誘導体化反応で見られた混合溶媒がもつ溶媒効果が、結果が他の反応系でも同様に表れるか確認するため、シクロヘキサノールの脱水反応を行った。図 3-13 にシクロヘキサノールの反応図を示す。

3.2.2 水-メタノール混合溶媒中のシクロヘキサノール脱水反応

シクロヘキサノールまたはメチルシクロヘキサノールを標準物質として 250°C、メタノール分率 20%と水のみの条件で簡易的な実験を行った。

生成物の収率を図 3-14 にまとめた。250°Cの場合、メタノールを添加することでシクロヘキサノール脱水反応が促進される傾向がみられた。今後、さらに実験を進めることで、混合溶媒の溶媒効果についてより詳しい知見が得られることが期待される。



図 3-13 シクロヘキサノール反応図

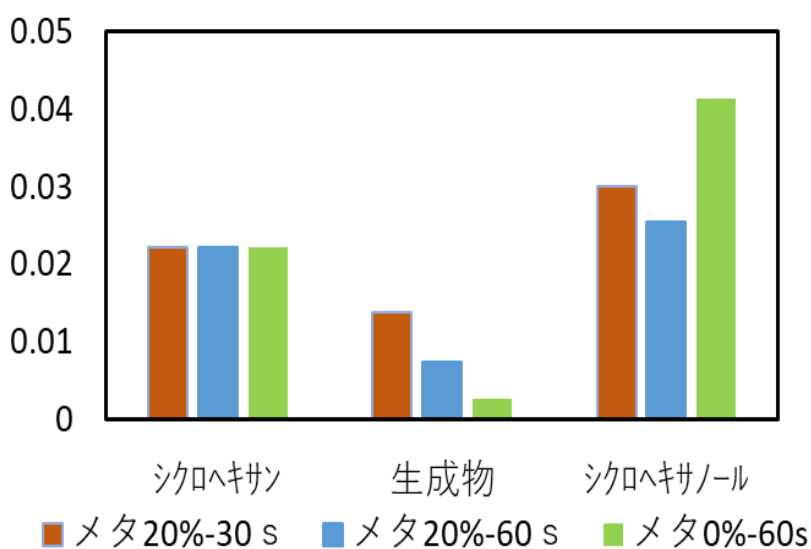


図 3-14 シクロヘキサノール脱水反応の生成物

4. 水-メタノール混合溶媒の MD 計算

4.1 溶媒物性の MD 計算

○MD 計算の方法と使用した分子モデル

分子動力学計算ソフトの 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。水分子のモデルとして SPC/E モデル^[12]を使用し、メタノール分子のモデルとして OPLS モデル^[13]を使用した。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。

総分子量 300 個の溶媒に対して、実験に使用した温度、メタノール混合率の物性値を計算した。計算に使用したパラメーターと各計算のステップ数は以下の通り。

- ・ minimize(エネルギー最小化) — 5000sp
- ・ NVT (温度一定) — 25000sp
- ・ NPT — (温度・圧力一定) 50000sp
- ・ 本計算 (NPT) — 50000sp

○計算結果の信頼性

まずは水-メタノール混合溶媒の物性値を計算し、計算結果の信頼性を議論する。MD 計算の結果得られた物性値を文献値と比較した結果を図 4-1～図 4-3 に示す。水-メタノール混合溶媒の密度と粘度に関しては文献値があったが、比誘電率に関しては比較できる文献値が見つからなかったため計算結果のみ図示した。

図 4-2 に示すように密度に関しては、文献値と多少値は異なるものの全体的に見れば正確な傾向を示していると考えられる。水のみ溶媒ではそれほど誤差は大きくないが、メタノール分率が上昇するにしたがって誤差も大きくなる傾向がみられた。一方粘度の計算結果（図 4-2）を見ると、密度に比べてかなり誤差が大きいような印象を受ける。水のみ・メタノールのみといった純溶媒のときに最も誤差が少なくなっている。以上の 2 つの物性値の計算結果から、今回の MD 計算では具体的な数値はあまり信頼性が低い、全体的な物性の動きはある程度あっているとみなして以降の計算を進めることとした。

○溶媒物性値の計算

まず、文献値が見つからなかった 250°C と 300°C の水-メタノール混合溶媒の誘電率の計算結果を図 4-3 に示す。

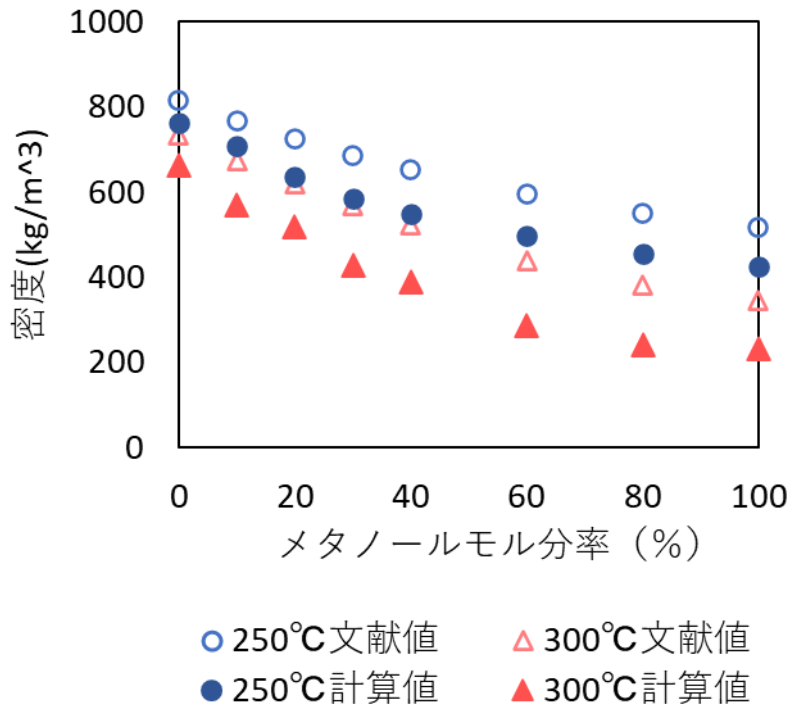


図 4-1 水-メタノール混合溶媒の密度

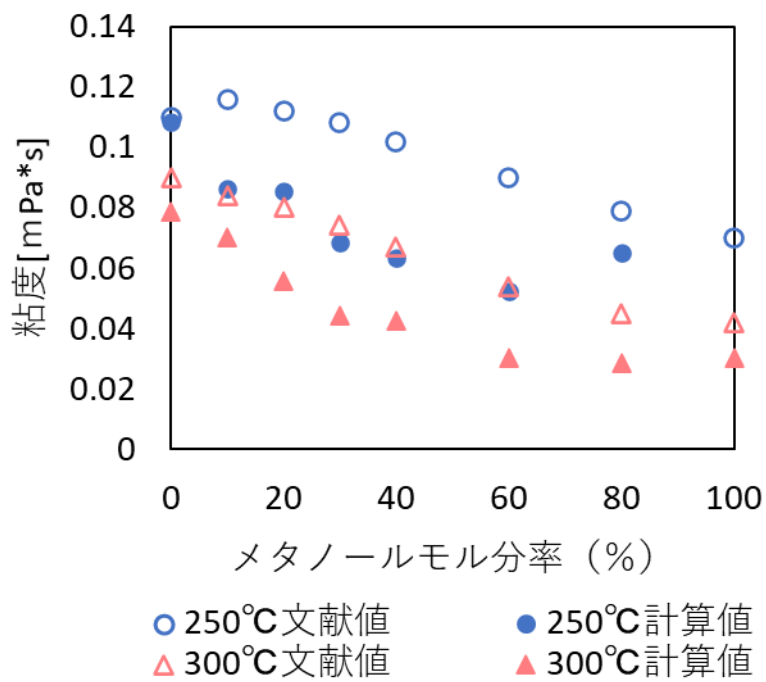


図 4-2 水-メタノール混合溶媒の粘度

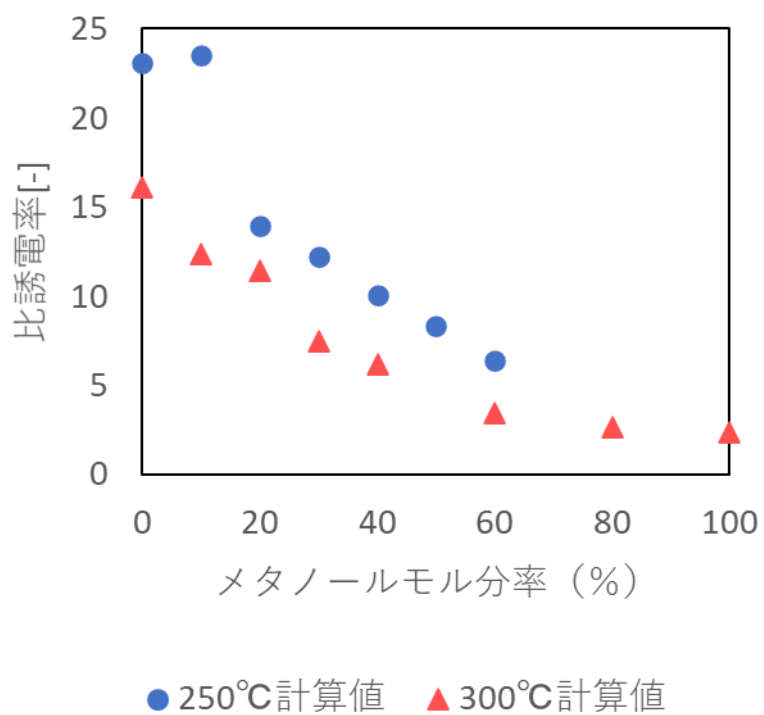


図 4-3 水-メタノール混合溶媒の比誘電率

4.2 考察

図 3-5、図 3-6 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 4-3 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 3-12 に示す通り、 $300^{\circ}\text{C} \cdot X_m=0.60$ 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。

5. 結言

本研究では、高温高圧水-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。

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。一方で、他の反応経路で実験を行ったときも同様の効果が得られるかは分からない。

さらなる実験や、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]化学工学会超臨界流体部門、超臨界流体入門、丸善、2008.
- [2] C.Zhou *et al.*, *Fuel Processing Technol.*, **154**(2016)1-6.
- [3] A.Duereh *et al.*, *Org. Proc. Res.*, **21**(2017)114-124.
- [4] T.Ono *et al.*, *Fluid Phase Equilibria*, 453(2017)13-23.
- [5]保科貴亮, 化学工学会, 第 73 年会要旨集, 2008.
- [6]保科貴亮, 化学工学会, 第 74 年会要旨集, 2009.
- [7]伊藤光基, 東京大学修士論文、2018.
- [8] K. Chandler *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(1997)5157-5179.
- [9] S. E. Hunter and P. E. Savage, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**(2003)290-294.
- [10] M.Akizuki *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**(2017)6204-6212
- [11] Ozkan F. *et al.*, *Chem. Eng.* **91**(2003)257-269.
- [12] T.Honma *et al.*, *Fluid Phase Equilibria*, **271**(2002)194-197.
- [13] T.Honma *et al.*, *Phys. Chem.*, **107**(2003)3960.

<謝辞>

本論文は、東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境システム専攻修士課程において、秋月研究室において行われた研究をまとめたものです。本研究を執筆するにあたって、多くの方々にお世話になりました。

主査である秋月信講師には、学部4年から大変お世話になりました。研究テーマの設定から実験方法、研究発表の練習などあらゆる面でお世話になりました。かなり自由に研究をやらせていただいた上に、研究で迷ったときにはいつも丁寧なご指導をしていただきました。心より感謝申し上げます。

大島義人教授にも、学部4年から大変お世話になりました。ゼミ発表や論文執筆にあたっては、鋭いご指摘や丁寧なご指導をいただき、非常に研究の助けになりました。普段のゼミや研究発表の指導を通じて、研究の面白さと難しさを教えていただきました。心より感謝申し上げます。

副査である戸野倉賢一教授には、大島・秋月研究室とは違った視点からご指摘をいただき、研究方針についても相談に乗って頂きました。厚くお礼申し上げます。

本研究では、環境安全研究センター柏支所の GC-MC をお借りいたしました。大島研究室スタッフの根津友紀子さん、主原愛さんには薬品管理などのシステムの使い方や、試薬注文時のフォローなど研究室生活を送る上で大変お世話になりました。深く感謝申し上げます。また、環境システム専攻事務の宮崎さんには、研究発表の際のプリントや教室予約などの面でサポートしていただきました。大島研究室秘書の中村さんには、注文や書類の申請などでお世話になりました。

また、2年間の研究生生活を送るうえで、大島・秋月研究室のメンバーや研究室を共にする大友研究室の同期にも大変お世話になりました。とても充実した研究生生活を送ることができました。ありがとうございます。

本研究を行うにあたって、上記以外にもたくさんの人にお世話になりました。この場を借りて、深く御礼申し上げます。

2021年1月21日

島田 綾子