

トルイジン構造異性体を用いた  
超臨界水中の芳香族炭化水素の反応機構に関する研究

2018年3月修了予定 環境システム学専攻 47-166658 中川舞香

指導教員：大島義人 教授

キーワード：超臨界水、芳香族炭化水素、トルイジン、反応機構

## 1. 緒言

超臨界水とは、374°C、22.1 MPaの臨界点を越えた状態の水のことである。超臨界水を用いた廃棄物処理システムは、化学物質の漏洩リスクといった、大規模集約処理に伴うリスクを低減することが可能な分散型の処理システムとして注目されている。また、実用化に向けて、温度・圧力によって反応を制御できる特徴を利用し、より高効率な運転が目指されている。例えば、医薬品系廃液の処理においては、それが持つ有害性がなくなるまで分解処理を行えばリスクは低減でき、必ずしも完全分解を必要としない。こうした観点から、目的や用途に合った運転条件の検討が進められている。

汚水に含まれる有害物質の分解処理、あるいは、石炭や重油、バイオマスに含まれる高分子化合物の分解処理への超臨界水技術の応用を目的として、芳香族炭化水素の中でもフェノール類をモデル物質とした研究例が多く報告されている。Martinoらは、フェノール類の超臨界水中での反応性の高さは $\sigma$ 位 $>$  $p$ 位 $>$  $m$ 位となることを明らかにしている<sup>[1]</sup>。また、置換基の種類の違いによって反応性が異なることも明らかにしている<sup>[2]</sup>。佐藤らは、気相熱分解反応との反応機構の比較検討を行い、溶媒の水分子に含まれる酸素原子が脱アルキル化反応に影響すると考察している<sup>[3]</sup>。また、 $o$ -イソプロピルフェノールの脱アルキル化とその逆反応について超臨界水中での条件依存性を検討し、高温かつ低水密度の条件下では脱アルキル反応が優位に進むことを明らかにし、可逆反応を制御できる可能性を示している<sup>[4]</sup>。

以上のように、芳香族炭化水素の超臨界水中での反応について、特にフェノール類に関する研究例は多く、超臨界水を用いた分解処理の基礎となる反応機構の理解や、反応制御の検討が進められている。しかしながら、反応に対して超臨界水が与える影響については未解明な点が多く、また、医薬品系の廃棄物処理などへの超臨界水技術の応用を考えると、芳香族炭化水素の反応機構を官能基の影響として整理する必要がある。

そこで本研究では、超臨界水中での芳香族炭化水素の反応機構を解析し、反応に寄与する水の効果と、化学構造の関連性を明らかにすることを目的とした。化学構造による反応性の違いを比較検討するために、モデル物質として二置換の芳香族炭化水素を考え、比較的簡単な構造であり、また、分子内にアミノ基やヘテロ環構造を持つ医薬品系の廃棄物処理に応用可能であるといった理由から、トルイジン構造異性体 (Fig 1) を選択した。

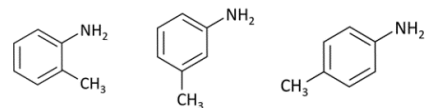


Fig 1 トルイジン構造異性体

本研究では、(1) 超臨界水中での反応に寄与する水の効果、(2) 置換基の位置による超臨界水中での反応性の違いの2点について、実験的検討と量子化学計算を通して考察を行った。(1)については、 $o$ -トルイジンを用いて超臨界水中での反応実験および気相熱分解反応実験を行い、反応速度や生成物の分析から水の効果を考察するとともに、超臨界水中での反応機構を考察した。(2)については、トルイジン構造異性体を用いて超臨界水中での反応実験を行い、反応速度や生成物の分析から、置換基の位置による反応性の違いを考察した。

## 2. 実験方法

### 2.1 流通式反応実験

Fig 2.1 に示す SUS316 製の流通式反応装置を用いて、*o*-トルイジンを超臨界水中で反応させた。流路、予熱部、反応部は全て外径 1/16 inch、内径 1.0 mm の SUS316 管であり、予熱部は長さ約 5~6 m、反応部は長さ約 12 m である。予熱した蒸留水と試料水溶液を 1:1 で混合し、反応部にて温度 450°C、圧力 25 MPa で反応させた後、気液分離管を通して反応後試料を回収した。なお、本研究では、蒸留水および試料水溶液を He で脱気し、溶存酸素による影響を抑制した。

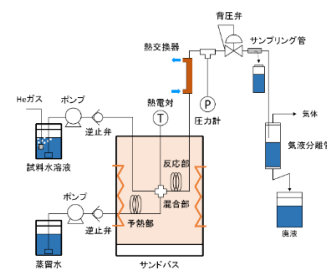


Fig 2.1 流通式反応装置

### 2.2 回分式反応実験

Fig 2.2 に示す回分式反応装置を用いて、トルイジン構造異性体を超臨界水中で反応させた。SUS316 製の反応器内に試料水溶液を入れ、窒素雰囲気下のグローブボックスで反応管内の空気を置換してから密閉し、それを所定の温度に設定したサンドバス内に浸漬させることで反応を行った。所定の時間で反応器を急冷して反応を止め、反応器内に残留した溶液を反応後試料として回収した。気相熱分解反応の検討では、SUS316 製の反応器内に試料を入れ、同様の手順で反応を行った後、反応器内に残留した物質を蒸留水に溶解させ、反応後試料として回収した。

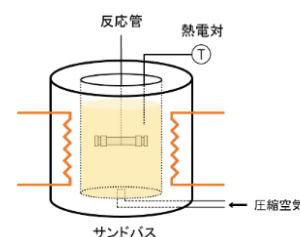


Fig 2.2 回分式反応装置

### 2.3 分析方法

反応後試料を対象に、GC-MS と HPLC を用いて生成物の定性分析を行うとともに、GC-FID を用いて反応物および生成物の定量分析を行った。また、TOC 計を用いて反応前後の全有機体炭素 (TOC) を測定し、物質収支を分析した。

### 2.4 量子化学計算

量子化学計算ソフト Gaussian<sup>[5]</sup>を用いて、B3LYP/6-31+ G(d, p)レベルでの構造最適化計算により分子構造を決定し、その後振動数計算を行うことでエネルギーを求めた。結合解離エネルギーは、反応物のエネルギーと生成物のエネルギー総和の差から計算した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 *o*-トルイジンの超臨界水中での反応

超臨界水中での反応挙動を検討するために、流通式反応装置を用いて *o*-トルイジン (*o*-TD) の超臨界水中での反応を行った。450°C、25 MPa、*o*-TD 濃度 1.86 mM では、転化率は 10 %程度であった (Fig 3.1)。本系では溶存酸素が反応に大きく影響するため、わずかに残った溶存酸素によって転化率のばらつきが大きくなったと考えられる。また、生成物はアニリンと *o*-アミノベンズアルデヒド

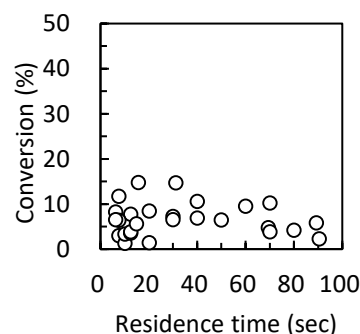


Fig 3.1 *o*-TD の転化率

(*o*-ABA) であった (Fig 3.2)。収率を見ると、アニリンは単調増加する傾向を示したが、*o*-ABA は滞留時間約 20 秒までは急激に増加する一方、その後は横ばいになり、これは *o*-TD と *o*-ABA の両方からアニリンが生成する可能性を示している。

*o*-TD の超臨界水中反応の温度依存性を検討するため、回分式反応装置を用いてより長時間での反応を行った。400~500°C、25 MPa、*o*-TD 濃度 18.6 mM で反応させた後の *o*-TD および生成物の収率を見ると (Fig 3.3)、温度が高くなるほど *o*-TD の転化率が大きいこと

が分かった。400°Cと450°Cで比較すると、*o*-TDの収率が減少した分、未知物質の割合が大きくなっていることから、450°C以上の場合は、*o*-TDがアニリンや*o*-ABAとは別の物質になる反応が優位になると考えられる。

アニリンの収率は500°Cの場合が最も高く、時間とともに増加する傾向であった。一方で、*o*-ABAは時間とともに減少する傾向を示し、500°Cの場合は30分以上の反応で消失した。GC-MS分析の結果、イソキノリンやキノリンといった二員環を持つ物質が生成していることが分かったため、未知物質の部分には重合反応による生成物が含まれると考えられる。また、アニリンの生成に伴う副生成物として予想される $\beta$ -メタノールなどの水溶性の物質が検出されず、さらに、液相の炭素収率がわずかに減少することから、*o*-TDから脱離したメチル基はメタン等として気中に放出されると考えられる。

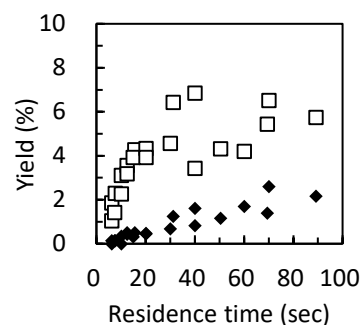


Fig 3.2 生成物の収率 (◆: アニリン, □: *o*-ABA)

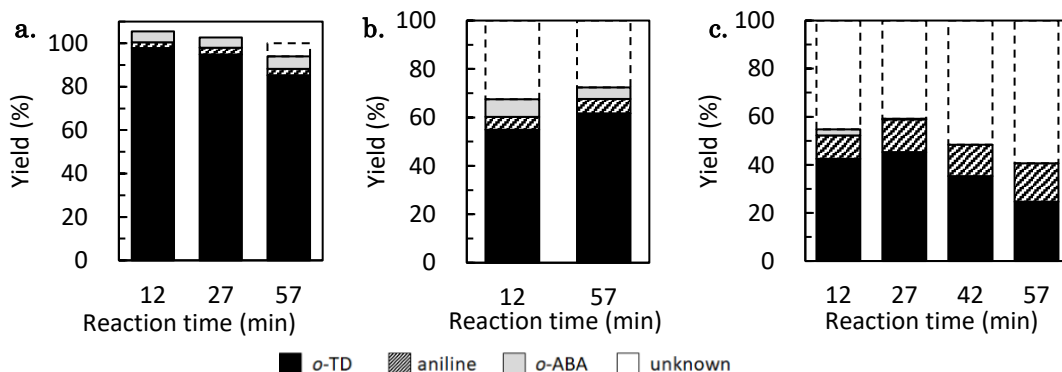


Fig 3.3 反応後の生成物収率 (a. 400°C、b. 450°C、c. 500°C)

### 3.2 超臨界水中での反応経路の推定

超臨界水中での反応について、実験結果を総括して反応経路を推定した (Fig 3.4)。反応物である *o*-TD からの反応については、*o*-ABA の生成反応 (R1)、アニリンの生成反応 (R3) にあわせて、500°Cの生成物収率 (Fig 3.3 c.) で *o*-ABA が消失してからも未知物質の増加が続いていることから、イソキノリンやキノリンといった副生成物を生成する反応が進行すると考えた。*o*-ABA からの反応については、特に短時間の反応において、アニリンの収率が *o*-TD の転化率だけで説明できないことから (Fig 3.2)、*o*-ABA からアニリン

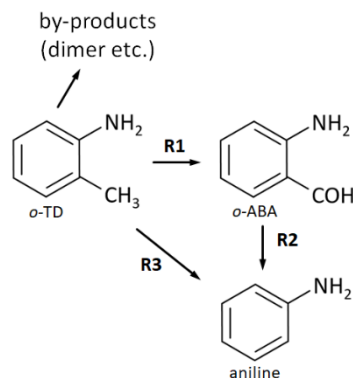


Fig 3.4 推定される反応経路

が生成する反応 (R2) の存在が考えられる。*o*-ABA の収率から反応を初期と後期に分けて整理すると、反応初期では R1 が急速に進み、収率が急増するが、*o*-TD の減少とともに R2 が優位になり、反応後期では収率が減少すると考えられる。また、特に高温の 500°C においては、反応初期に *o*-TD が多く反応して未知物質となっており、これはイソキノリンやキノリン等の二員環構造を持つ物質が二量化で生成するため、この反応が *o*-TD 濃度の大きい反応初期に有利になったためと考えられる。

### 3.3 置換基の位置による反応性の違い

トルイジンの *o*-、*m*-、*p*-置換体を用いて超臨界水中での反応を行った結果、500°C、25 MPa

では、*o*-TDが最も転化率が高いことが分かった (Fig 3.5)。また、いずれの場合もアニリンが生成することが分かったが、その収率は *o*-TD が最も高く、*m*-TD が最も低いことが分かった (Fig 3.7)。したがって、アニリンを生成する脱メチル反応については *o*-TD が最も反応性が高いと言える。各構造におけるベンゼン環とメチル基 (-CH<sub>3</sub>) の間の C-C 結合について、結合解離エネルギーで比較すると (Table 3.1)、単純な熱的反応の場合は *o*-TD、*m*-TD、*p*-TD の順でメチル基の脱離が起きやすいと考えられるが、実験結果とは異なった。したがって、超臨界水中での反応においては、位置異性体の反応性は、気相での単分子解離を仮定した場合とは必ずしも一致しないということが分かった。

*p*-TD が *m*-TD よりも反応性が高くなることは、*p*-位のアミノ基 (-NH<sub>2</sub>) が有する電子供与性が影響している可能性が考えられるが [4]、一般的に *o*-位は *p*-位と同様の電子供与性を有する一方で、立体障害により反応を阻害すると考えられるため、*o*-TD の反応性については置換基効果だけでは説明できない。既往研究ではフェノール構造異性体においても *o*-、*p*-、*m*-の順でアルキル基の脱離が進行しやすいことが報告されている [4]。アミノ基の窒素原子はフェノールのヒドロキシ基 (-OH) と同様に水素結合を形成できる原子であることから、電子供与性を持つヒドロキシ基やアミノ基の周りには溶媒の水分子が集まり、窒素原子や酸素原子と水素結合を作ることによって反応が起こることが考えられる。特にトルイジンにおいては、アミノ基に隣接する *o*-位のメチル基がその影響を受けやすいことから、*o*-トルイジンの反応性が高くなると考えられる。

#### 4. 結言と今後の展望

本研究では、トルイジン構造異性体をモデル物質として、超臨界水中での芳香族炭化水素の反応機構を解析することで、反応に寄与する水の効果と、化学構造の関連性を検討した。その結果、*o*-TD の超臨界水中での反応には気相熱分解反応とは異なる機構が存在することが示唆された。また、構造異性体の反応性の検討から、超臨界水中での反応は置換基の位置による影響を受けるが、それだけではなく、アミノ基まわりに存在する溶媒の水分子との水素結合が反応に関わることが示唆された。

本研究での知見をふまえて、量子化学計算等の手法により、水が関わる反応機構のより詳細な解析を行うとともに、電子供与性・求引性の異なる置換基を持つ芳香族炭化水素についても、置換基の性質を加味して検討を行うことで、芳香族炭化水素の超臨界水中での反応について理解できるようになると考えられる。

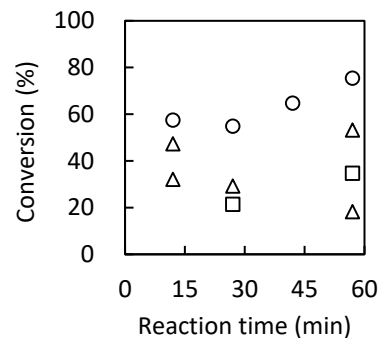


Fig 3.5 転化率の比較  
(○: *o*-TD、□: *m*-TD、△: *p*-TD)

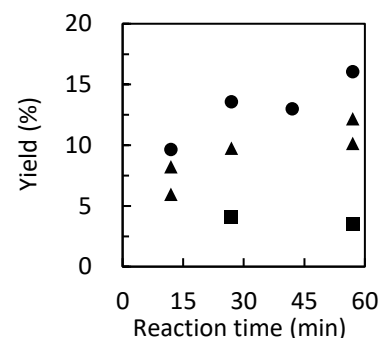


Fig 3.6 アニリンの収率  
(●: *o*-TD、■: *m*-TD、▲: *p*-TD)

Table 3.1 C-C 結合の結合解離エネルギー

		(kJ/mol)
<i>o</i> -TD	<chem>Cc1cccc(N)c1</chem>	434.29
<i>m</i> -TD	<chem>Cc1cc(N)ccc1</chem>	436.01
<i>p</i> -TD	<chem>Cc1ccc(N)cc1</chem>	456.26

【参考文献】 [1] C. J. Martino *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(5), 1775-1783 (1999) [2] C.J.Martino *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36(5), 1385-1390 (1997) [3] T. Sato *et al.*, *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70(2), 735-746 (2003) [4] T. Sato *et al.*, *AIChE Journal*, 50(3), 665-672 (2004) [5] Gaussian 09 version 7.0, Gaussian, Inc. (2009) [6] Y. Kim *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(23), 5576-5583 (2002) [7] 奥山格ら, 有機反応論 (2005)