

平成 29 年度

修士論文

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 2 月 22 日 提出

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 大島研究室

47-166658 中川 舞香

指導教員 大島 義人 教授

目次

1. 緒言	1
1.1 背景	1
1.1.1 化学系廃棄物の有害性.....	1
1.1.2 化学系廃棄物処理の現状.....	1
1.2 高温高压水について	2
1.2.1 高温高压水	2
1.2.2 高温高压水の物性.....	2
1.2.3 高温高压水を用いた技術	3
1.2.4 超臨界水酸化反応.....	5
1.2.5 化学系廃棄物処理への高温高压水の利用	6
1.3 超臨界水中での化学反応に関する研究.....	7
1.3.1 酸化剤を使用しない反応系	7
1.3.2 芳香族炭化水素の反応.....	7
1.3.3 基礎的な反応機構の検討例.....	9
1.4 研究目的	11
2. 実験方法と解析方法	15
2.1 反応装置	15
2.1.1 流通式反応装置	15
2.1.2 回分式反応装置	17
2.2 試薬	18
2.3 実験手順	19
2.3.1 流通式反応実験	19
2.3.2 回分式反応実験.....	20
2.4 分析方法	22
2.5 用語の定義.....	27

2.6 解析方法	30
2.6.1 反応速度定数の計算	30
2.6.2 アレニウスの式	31
2.6.3 量子化学計算	31
3. 超臨界水中での反応に寄与する水の効果.....	42
3.1 o-トルイジンの反応挙動	42
3.1.1 超臨界水酸化反応.....	42
3.1.2 溶存酸素の影響	42
3.1.3 超臨界水反応.....	43
3.2 超臨界水反応の温度依存性.....	46
3.2.1 反応器の昇温時間と酸素の影響	46
3.2.2 長時間での超臨界水反応の検討.....	46
3.2.3 温度依存性の検討.....	47
3.3 超臨界水中における o-トルイジンの反応機構	50
3.3.1 分解反応の反応経路	50
3.3.2 反応速度の解析	51
3.3.3 気相熱分解反応との比較.....	52
4. 化学構造による反応への影響	76
4.1 置換基の位置による反応性の違い	76
4.1.1 トルイジン構造異性体の反応.....	76
4.1.2 気相におけるエネルギー比較.....	77
4.2 位置異性体の反応性に関わる要素.....	78
4.2.1 置換基効果	78
4.2.2 溶媒和によるエネルギー変化.....	78
4.2.3 超臨界水中での構造変化	79
4.2.4 水分子との相互作用	79

5. 結言	102
5.1 総括	102
5.2 今後の展望	104
付録 量子化学計算の計算結果の補足データ	105
参考文献	114
謝辞	118

1. 緒言

1.1 背景

1.1.1 化学系廃棄物の有害性

教育・研究機関や製造工場などで使用される試薬や薬品は、不要になると化学系廃棄物として廃棄される。工場のプロセスの過程で発生する廃液、生活排水に含まれる化粧品や医薬品の成分も化学系廃棄物の一部である。化学系廃棄物は少量でも有害性が高いものや、難分解性のものが多い。例えば、近年水環境汚染の要因として問題となっている、医薬品や化粧品などの日用品由来の化学物質は難分解性のものが多く、それらは下水処理場で用いられる活性汚泥法では十分に除去されず、環境水中に排出されると言われている^{[1][2]}。他にも、廃棄物の最終処分場では、難分解性有機物を含む焼却後の残渣が埋め立てられ、長い時間をかけて土壌へ、さらには地下水へと流出すると言われている^[3]。これらのように難分解性で有害な化学物質は環境中に排出され、特に長い間環境中に残留し、生体内に蓄積しやすい物質は、生態系への影響や、生物濃縮による人間への影響が懸念されている^[4]。一方で、製薬現場など新規化学物質を製造する現場から排出される廃棄物は、非常に多くの種類の物質を含んでいることや、未知の物質を含んでいるといった特徴がある。このように、微量有害物質あるいは多種類の化学物質を含む化学系廃棄物は、環境中に漏洩した場合のリスクが高いとされており、適切に処理される必要がある。

1.1.2 化学系廃棄物処理の現状

難分解性物質を含む化学系廃棄物に対しては、オゾンや紫外線、過酸化水素等を利用した促進酸化法による処理が有効であるとされ、国内外の廃棄物最終処分場や浄水場に実際に導入されている^[5]。また、下水処理ではオゾンを用いた酸化処理の導入が検討されている。通常の廃棄物として廃棄できない化学系廃棄物は、一般的に業者に外部委託され、処理が行われている。しかしながら、多種類の物質を含んでいることから、排出者の手から離れる際の情報伝達ミスによって適切な処理が行われない可能性がある上に、運搬される過程で廃棄物が環境中に漏洩するリスクは高くなる。したがって、化学系廃棄物に対しては、通常の大規模集約型の処理よりも分散型の処理が望まれる。

1.2 高温高压水について

1.2.1 高温高压水^[6]

通常、物質は温度、圧力の条件により、分子間力と運動エネルギーのバランスが変化することによって、固体、液体、気体のいずれかの状態で存在する。その一様な状態の物質系は相と呼ばれ、横軸に温度、縦軸に圧力をとり、この三相について示したものが状態図（または相図）である。例として水の状態図を Fig 1.1 に示す。それぞれの相の間には境界が存在し、そこで相が転移する。水の状態図を見ると、圧力 0.1 MPa においては、低温 ($\leq 0^{\circ}\text{C}$) では固体（氷）で存在し、 0°C で液体（水）に相転移する。さらに温度が上がると、 100°C で気体（水蒸気）に相転移する。相の境界を表す線を平衡線と呼び、特に気相と液相の境界である気液平衡線には高温・高压側に終点が存在する。この点は臨界点（critical point）と呼ばれ、この時の温度を臨界温度 (T_c)、圧力を臨界圧力 (P_c) という。水の場合、臨界温度は 374°C 、臨界圧力は 22.1 MPa である。

臨界点を越えた温度・圧力の領域では、気体と液体の区別がなくなり、この相状態を超臨界状態という。超臨界状態にある流体は一般的に超臨界流体（supercritical fluid）と呼ばれ、超臨界状態の水は超臨界水（supercritical water）と呼ばれる。また、臨界点近傍の領域の相状態は亜臨界状態と呼ばれ、亜臨界状態の水である亜臨界水（subcritical water）は超臨界水とあわせて高温高压水（hot compressed water）と呼ばれる。

1.2.2 高温高压水の物性^[6]

超臨界水は、温度が高いために分子が大きな運動エネルギーを持っている（分散力を有する）という点では気体に類似し、一方で圧力が高いために分子同士が集まり安定化する力が働く（凝集力を有する）という点では液体に類似している。Table 1.1 に示した、気体、液体、超臨界状態における水の主な物性値を見ても分かるように、密度や粘度、拡散係数、熱伝導率いずれについても超臨界水は気体と液体の中間的な値である。また、特に臨界点付近では、温度や圧力の変化に伴い、水の物性が連続的かつ大幅に変化する。水の物性値の温度依存性と圧力依存性を表した図をそれぞれ Fig 1.2、1.3 に示す。例えば密度は、 25 MPa の条件下では温度の上昇とともにゆるやかに減少していくが、臨界温度を超えると急激に減少する。また、 400°C の条件下では圧力の上昇とともにゆるやかに増加するが、 30 MPa あたりで急激に増加し、その後はゆるやかに増加する。このように温度や圧力に依存した密度や粘度に相関する物性の変化は、他の超臨界

流体についても同様であるが、超臨界水の特徴的な物性として、イオン積 (K_w) と誘電率が挙げられる。

イオン積とは、水が解離して生成する水素イオン (H^+) 濃度と水酸化物イオン (OH^-) 濃度の積のことであり、常温常圧の水では、 $K_w = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ であるが、この値が大きいほど水中の H^+ や OH^- の濃度が高いことを意味する。圧力 25 MPa の場合では、温度の上昇とともにイオン積は増加し、300°C 付近で極大値をとった後、臨界温度を超えると急激に減少する。こうしたイオン積の変化は、酸あるいはアルカリとしての水の性質に大きな影響を与える。例えば、イオン積が大きい亜臨界水中では酸塩基触媒反応が優位になるが、イオン積が小さい超臨界水中ではラジカル反応優位になるというように、イオン積によって反応場の雰囲気に変化する。

誘電率とは溶媒の極性に関する物性値であり、誘電率が大きい溶媒中では無機塩のような極性の大きい物質はよく溶解するが、多くの有機物のような極性の小さい物質はほとんど溶解しない。常温常圧の水は誘電率が約 80 と高い値であるため、このような性質を持つ。圧力 25 MPa の場合では、温度の上昇とともに誘電率は減少し、臨界温度を超えた超臨界状態では約 2~5 と低い値となる。したがって、常温常圧の水とは異なり、無機物が溶解せず、逆に有機物がよく溶解するようになる。

前述したように、高温高压水は温度や圧力の条件によって、これらの特徴的な物性を変化させることができる。このことから、高温高压水を利用する上では、温度や圧力の条件を操作することにより、反応場としての性質を変えることで、高温高压水中での化学反応を制御できると期待されている。

1.2.3 高温高压水を用いた技術 [6] [7] [8]

高温高压水は 1.2.2 で述べたような特殊な物性を示す。これらの物性を利用した高温高压水技術の例を、以下の(1)~(5)に挙げる。

(1) 廃棄物の処理

有機物を含んだ水を高温高压にすることで、分解処理を行う。酸化剤を導入することで、難分解性の有害物質も完全に分解処理することが可能で、工場廃水の処理例 [9] もある。PCB [10] やダイオキシン [11] などの分解処理や、医療系廃棄物のオンサイ

ト処理への応用^[12]も検討されている。

(2) 有機合成

有機溶媒ではなく高温高压水を反応場として有機合成を行う。反応後に常温常圧になると通常の水に戻るため、有機物との分離が容易である。また、通常の有機合成反応では酸や塩基の触媒を利用するが、超臨界水中では無触媒で反応が進行する例もあり、反応速度が大きいというのも利点である。

(3) 材料合成

高温高压水中での粒子の合成や結晶成長の手法は、水熱合成法と呼ばれる。特に、超臨界水中では金属酸化物の溶解度が低く、高い過飽和度が得られるため、超微粒子の製造が期待されている。流通式反応装置による金属酸化物粒子の合成^[13]^[14]が検討されており、温度・圧力の条件により粒子形態を変化させられるという利点がある。

(4) 資源・エネルギー回収

超臨界水中では誘電率が小さくなり無機物が析出する性質を利用し、混合物から無機物を回収する。プリント基板^[15]やレントゲン写真^[16]からの有価金属の回収が研究・検討されている。また、炭素繊維強化プラスチックを高温高压水中で分解し、熱や溶媒による劣化を起こさずに炭素繊維を回収するというリサイクル技術も研究されている。

(5) 分離・抽出

臨界点近傍で誘電率が小さくなり、有機物が可溶になる性質を利用し、主に亜臨界水を抽出溶媒として、動物性成分や多環芳香族成分などを抽出する。温度条件によって抽出溶媒と同時に反応媒体としての利用も可能であり、部分的な低分子化を利用した高分子成分の可溶化・抽出も検討されている。

以上のように、高温高压水を用いた技術は様々な分野に渡って応用されている。特に、水は自然界に豊富に存在し、安価かつ毒性の低い物質であるため、高温高压水技術は環境や健康に悪影響を及ぼすリスクが低いプロセスとして応用が期待されている。

1.2.4 超臨界水酸化反応

超臨界水酸化反応（SCWO: supercritical water oxidation）とは、1.2.2 で述べた超臨界水の反応場としての特徴を利用して、超臨界水中で有機物の酸化反応を行う技術であり、廃棄物の処理に応用される。超臨界水酸化反応については、1980年頃に Modar 社（米国）が MODAR SCW システムの基本特許を取得して^[17]以降、盛んに研究されるようになり、反応に関する基礎的な検討から実用化研究に至るまで多く研究されてきた。超臨界水酸化反応の特徴は以下の(1)～(4)で述べる点にある。

(1) 有害なガスを生成しない^{[18][19]}

有機物を水と二酸化炭素まで完全分解させることが可能であり、この時、有機物に含まれる窒素や硫黄、塩素といったヘテロ原子は無機酸にまで酸化される。したがって、通常の燃焼法で副生成物として生成するような、ダイオキシン類や SO_x、NO_x などの有害ガスを生成しない。そのことから、そうした有害ガスを処理するための設備を含んだ大型の処理設備を必要とせず、オンサイト処理に適した小型の装置設計が可能である。

(2) 含水率の高い廃棄物の処理に適している^[20]

水を反応場として利用するため、含水率の高い廃棄物も効率的に処理することができる。通常の燃焼法での処理では、含水率の高い廃棄物は脱水処理を行う必要があるが、超臨界水酸化反応では必要がないため、脱水処理に伴うエネルギー消費がない。

(3) リスクが低い

比熱の大きい水が大量に存在する中での反応であるため、通常の燃焼法と比較して急激な温度上昇や爆発が起こるリスクが低い。また、完全な閉鎖系で反応を行うことができるため、処理過程での有害物質の漏洩リスクも低い。

(4) 反応が高速かつ高効率に進む^{[21][22]}

反応温度が高いことから、低温側の湿式酸化法などと比較して、分子の熱運動が激しくなり、反応速度が大きくなる。さらに、超臨界水中では液相と気相が均一相を形成するため、有機物や酸素が水と同じ相に存在する。このことから、湿式酸化処理では律速段階となる相間の移動が律速にならないことから、反応が高速かつ高効

率に進む。

以上に挙げた特徴から、SCWOを用いた廃棄物処理は次世代型の処理システムとして盛んに研究が行われてきた。一方で、反応器の腐食や塩の析出による管の閉塞が起きるといった技術的課題^{[23][24]}に加え、それに伴う管理費用や設備費用、エネルギー費用といった経済的課題が大きいため、実用化の例はまだ多くないというのが現状である。

1.2.5 化学系廃棄物処理への高温高圧水の利用

1.1.2 で述べたような、処理にあたってリスクの高い化学系廃棄物については、閉鎖系でかつ高効率に分解処理が可能な SCWO は有効な処理システムである。実験廃液や製薬系廃液を対象にして、SCWO を用いたオンサイト処理技術の研究も進められており^[7]、実際に小型廃液処理装置「まるごとウォーターmini」が株式会社東洋高圧によって販売されている。また、東京大学環境安全研究センター柏支所は世界で初めてとなる、SCWO を利用した有機系の実験系廃液処理施設を有している^[25]。こうした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。

温度・圧力によって反応を制御できるという特徴を利用し、実用化に向けて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、化学物質のリスクは低減でき、必ずしも完全分解を必要としない。こうした観点から、亜臨界水まで領域を広げた高温高圧水を用いた処理システムや、酸化剤や触媒を使用しない反応系が検討されており、目的や用途に合った運転条件の検討が進められている。

1.3 超臨界水中での化学反応に関する研究

1.3.1 酸化剤を使用しない反応系

酸化剤を使用する SCWO での研究は多く存在し、条件依存性や反応機構の検討が行われている。SCWO において酸素はラジカル源となり、ラジカル反応を進行させることが知られている。例えば、酸化剤として過酸化水素を使用した場合、以下の (1.1) 式に示す反応機構で酸素が生成する^[26]。さらに、(1.2) 式に示す反応によって生成するヒドロキシラジカル ($\text{HO}_2\cdot$) が、ラジカル反応を進行させることも報告されている^[27]。



酸化剤を使用しない超臨界水中での反応は、SCWO と反応機構は類似するが、ラジカル源となる酸素が存在しないため、ラジカル反応の反応速度が SCWO と比較してかなり低いことが明らかにされている^[28]。

1.3.2 芳香族炭化水素の反応

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、芳香族炭化水素をモデル物質とした研究例は多い。(1)化学構造による反応性の違い、(2)反応制御の検討、(3)反応機構の解析、という 3 種類に分類し、以下に整理する。

(1) 化学構造による反応性の違い

一置換体芳香族炭化水素の研究例として、Lee らはニトロベンゼンの超臨界水中での反応を検討し、酸素のない条件でニトロベンゼンはベンゼンと亜硝酸イオンに分解され、一酸化炭素や二酸化炭素を生成することを明らかにしている^[29]。このことから、酸化剤を導入しなくても超臨界水中で酸化反応を起こせる可能性を示している。

Martino らは、フェノール類の 7 種類の物質について、構造異性体を用いて超臨界水中での反応性を検討し、いずれの物質についても、反応性の高さは *o*-位置換体 > *p*-位置換体 > *m*-位置換体となることを明らかにしている^[30]。また、置換基の種類の違い

いによって反応性が異なることも明らかにし、メチル基 (-CH₃) を持つクレゾールは超臨界水中で比較的安定であるが、アルデヒド基 (-CHO) を持つヒドロキシベンズアルデヒドやニトロ基 (-NO₂) を持つニトロフェノールは同条件でも反応性が高いと報告している [31]。

Dunn らは、250-410°Cの高温水中での芳香族カルボン酸の安定性を検討し、安息香酸が最も安定であり、次いで、テレフタル酸や2,6-ナフタレンジカルボン酸が安定であることを明らかにしている。また、トリメリット酸無水物や *o*-フタル酸は比較的反応性が高いと報告している [32]。

このように、芳香族炭化水素の超臨界水中での反応においては、官能基の種類や位置によって反応性が異なることが明らかにされている。

(2) 反応制御の検討

佐藤らは、超臨界水中における σ イソプロピルフェノールの脱アルキル反応と転位反応の並列反応を検討し、脱アルキル反応が水密度に依存することを明らかにし、アルキルフェノール生成物の収率を温度・圧力条件によって制御できる可能性を示している [33]。また、 σ 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、高温かつ水密度の小さい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、アルキル化反応・脱アルキル反応の可逆反応を制御できる可能性を示している [34]。

このように、超臨界水の物性への反応の依存性を利用して、温度・圧力の条件によって超臨界水中での反応を制御できることが明らかにされている。一方で、これらの研究では生成物の分析や速度論的解析による考察が主であり、水に関わる反応機構の詳細な解析は今後の検討課題とされている。

(3) 反応機構の解析

Chen らは、末端に α -オレフィンを持つ芳香族炭化水素の脱アルキル反応について検討し、反応経路を明らかにしている [35]。それによると、水素引き抜き反応により二次の炭素ラジカルが生成した後、フリーラジカル β 開裂が起こることで C-C 結合が切断され、炭素数が小さくなる。高温高压水中ではその後、末端に α -オレフィンを持つ芳香族炭化水素は、ヒドロニウムイオン (H₃O⁺) 高濃度となるためにプロトン化され、カルボカチオンを経由した後、再び β 開裂が起こる経路である。

また、実際に気相熱分解と比較することで、水が反応に与える影響を検討した例もある。佐藤らは、超臨界水中での σ -プロピルフェノールの分解機構について検討し、気相熱分解反応と律速段階が同じであることを示している。しかしながら、超臨界水中での分解反応では二酸化炭素が生成したことから、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えている^[36]。Houser らは、超臨界水中または気相における *p*-トルイジンの無触媒熱分解反応を検討し、アニリンが超臨界水反応で多く生成することから、超臨界水中では C-C 結合の開裂が比較的簡単に起こることを示している^[37]。

このように、超臨界水中での反応機構については、反応経路をふまえた検討や、気相熱分解との比較検討が行われており、理解が進められている。

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挙動の理解や、反応制御の検討が進められている。しかしながら、超臨界水中での反応機構について、特に超臨界水の水分子がどう反応に関わるかといった詳細な機構はまだ十分に明らかにされていない。廃棄物処理の観点から、1.2.5 で触れた完全分解を目的としない系での反応を考える場合は、超臨界水中での反応機構を理解することが重要であると言える。

1.3.3 基礎的な反応機構の検討例

超臨界水中での反応機構について、実験的検討に加えて計算・シミュレーションを用いることで、水物性の影響や水分子の寄与を考慮した検討も進められている。その検討例を以下に示す。

(1) 素反応シミュレーションを用いた反応解析

Ederer らは、超臨界水中での *tert*-ブチルベンゼンの熱分解機構について、実験結果と素反応シミュレーションによって検討し、水分子のケージ効果が主要なラジカル分解反応の反応性を低減させることで、総括反応が阻害されることを明らかにしている^[38]。

(2) 量子化学計算を用いた反応解析

藤井は量子化学計算を用いてギ酸やアセトアミドの分解反応における水の効果を検討し、中間体や遷移状態構造を含めた反応経路を提示するとともに、水分子の水素

結合による反応への影響を明らかにしている^[39]。

これらの検討例では、水の物性が反応に与える影響、つまり、水の効果を考慮して反応機構が考えられており、水分子のケージ効果や、水分子の水素結合による影響を明らかにしている。このように、実験だけでなく計算やシミュレーションを用いることで反応への水の効果を解析して反応機構が検討されている。特に、芳香族炭化水素については1.3.2の(1)で述べたように置換基が反応に影響すると考えられるため、その置換基による影響も含めて超臨界水中での水の効果を検討する必要があると考えられる。

1.4 研究目的

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、中でも以下の理由からトルイジン構造異性体を選択した。トルイジン構造異性体の構造式を Fig 1.4 に示す。

選定理由

- ① 既往研究で検討されているフェノール類といった異なる官能基を持つ物質と、反応機構の比較検討を行うことができる。
- ② 構造が比較的簡単であり、置換基に酸素を含まないことから酸化反応による副反応がなく、生成物の構造が予想しやすく分析が容易である。
- ③ 熱安定性が高いことから、高温高压条件においても、置換基部分の変化が起こるような初期反応に着目して反応機構を解析することができる。
- ④ アミノ基を持つ芳香族炭化水素の検討例は少なく、得られた知見が分子内にアミノ基やヘテロ環構造を持つ物質が多い医薬品系の廃棄物処理に応用可能であると考えられる。

本研究では大きく分けて、(1) 超臨界水中における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、実験的検討及び量子化学計算によるエネルギー計算を通して考察を行った。(1)については、 σ -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条件依存性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。

本論文では、第 3 章で(1)について、第 4 章で(2)について報告する。

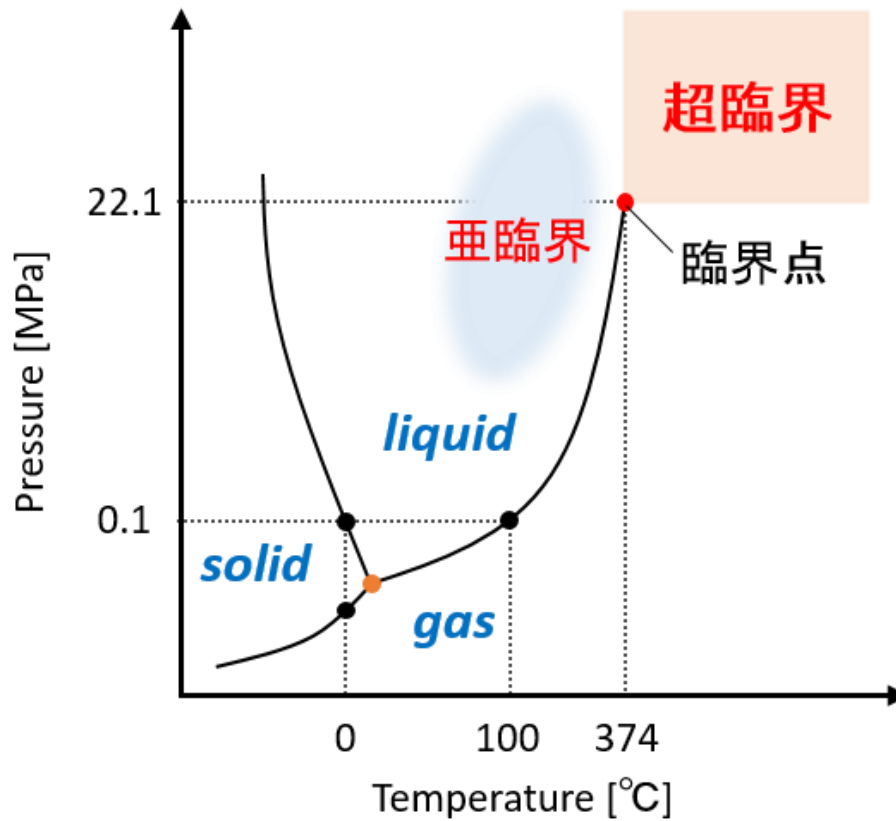


Fig 1.1 水の状態図

Table 1.1 水の物性値

状態	気体	超臨界	液体
密度 [kg/m ³]	0.6 - 2	200 - 900	600 - 1600
粘度 [10 ⁵ kg/m/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

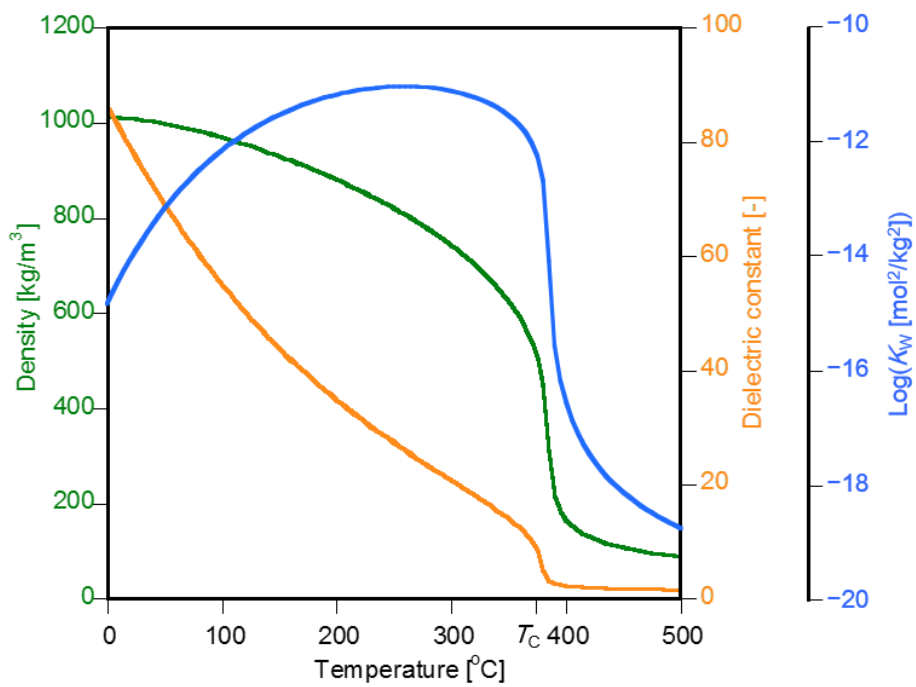


Fig 1.2 25 MPa における水物性の温度依存性

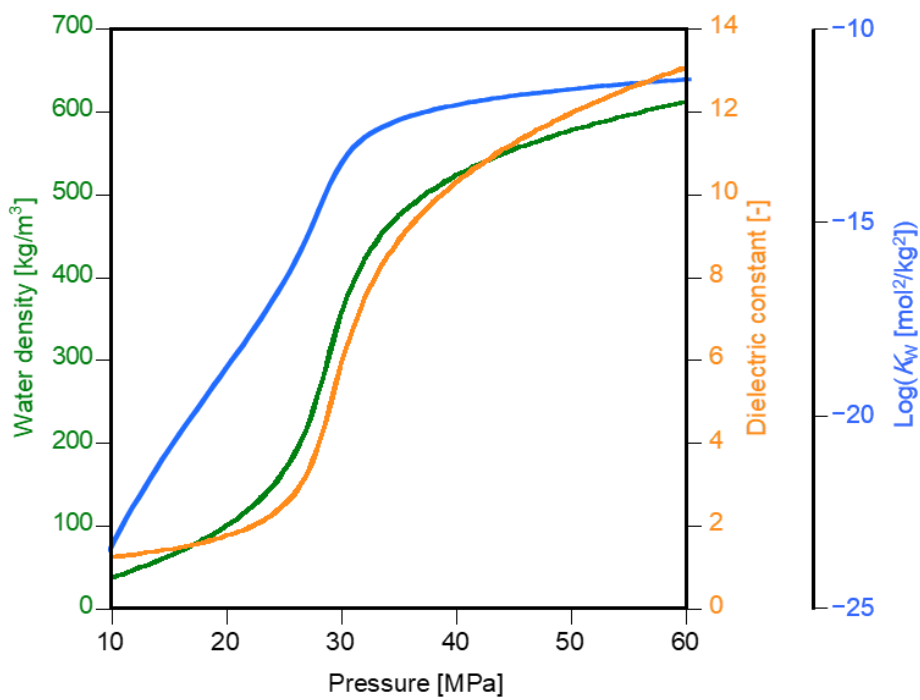


Fig 1.3 400°C における水物性の圧力依存性

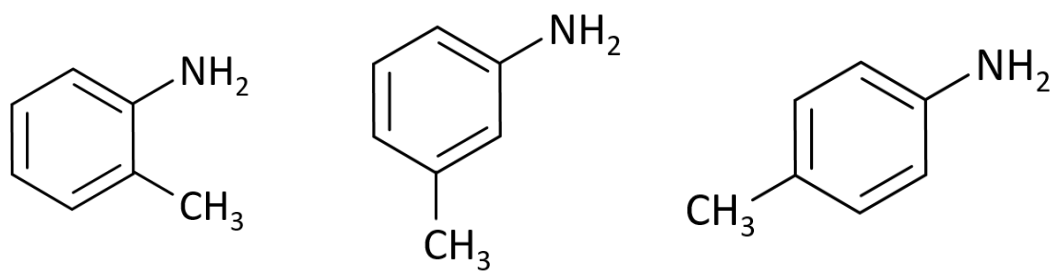


Fig 1.4 トルイジン構造異性体
(左から、*o*-トルイジン、*m*-トルイジン、*p*-トルイジン)

2. 実験方法と解析方法

2.1 反応装置

2.1.1 流通式反応装置

o-トルイジンの超臨界水反応（酸化剤なし）および超臨界水酸化反応の検討に用いた流通式反応装置について、装置図を Fig 2.1 (a)および Fig 2.1 (b)に示す。反応装置は大きく分けて、原料供給部、予熱・反応部、冷却・回収部の3つで構成されている。以下に反応装置の構成部の詳細を記述する。なお、配管には、比較的耐食性が高く、安価で汎用性の高い SUS316（Swagelok 製）を採用し、特記を除いて全て SUS316 チューブ（o.d. 1/16 inch、i.d. 1.0 mm）および SUS316 継手を使用した。

(1) 原料供給部

・反応溶液

試料水溶液および蒸留水はショット瓶から供給した。酸化剤を使用しない場合は、溶存酸素を除去するために蒸留水をあらかじめ He ガスで脱気するとともに、He ガスのラインを試料水溶液のショット瓶内に入れ、曝気しながら送液した。なお、この時の He ガスの圧力は 0.02~0.04 MPa とした。

酸化剤を使用する場合は、酸化剤である過酸化水素水を安定供給するために、加圧容器（耐圧硝子工業製）に入れ、He ガスで 0.4 MPa に加圧して送液した。

・ポンプ

インテリジェント HPLC ポンプ PU-2080（試料水溶液の送液用）および PU-980（蒸留水または酸化剤の送液用）を使用して送液した。ポンプ流量は滞留時間に応じて調整した。

・逆止弁

高温高圧になった溶液が逆流するのを防ぐために、各ポンプ直後の流路に SUS316 リフト式逆止弁（Swagelok 製）を設置した。

(2) 予熱・反応部

・予熱部

蒸留水または酸化剤は、試料水溶液と混合させる前に予熱部で加熱した。予熱部は SUS316 チューブ (o.d. 1/16 inch、i.d. 1.0 mm) を直径約 9 cm の輪状に巻いて使用した。予熱部の長さは 5~6 m の間で適宜調整した。

・混合部

予熱した蒸留水または酸化剤と試料水溶液とを、混合部にて 1:1 の体積比で混合させた。混合部はユニオンクロス (o.d. 1/8 inch) を使用し、シース熱電対 K (坂口電熱製、o.d. 1.6 mm) を装着して温度を計測し、この温度を反応温度とした。

・反応部

蒸留水または酸化剤と混合させた試料水溶液を反応部にて反応させた。反応部は長さ約 12 m の SUS316 チューブ (o.d. 1/16 inch、i.d. 1.0 mm) を直径約 9 cm の輪状に巻いて使用した。

(3) 冷却・回収部

・熱交換器

反応部の直後に、二重管構造の熱交換器を設置した。反応部から流出した溶液を冷却水により急速に常温にすることで、反応を停止させた。溶液がすぐに冷却されるようにするために、冷却水は溶液と並流に流通させた。

・フィルター

反応によって生成した固形物の混入を防ぐため、背圧弁の直前に SUS316 ティー型フィルター (o.d. 1/8 inch、孔径 7 μm) を設置した。内部のフィルターには SUS316 焼結金属製フィルターエレメント (孔径 7 μm) を使用した。

・圧力計

冷却直後の流路に精密デジタル圧力計 (長野計器製) を設置し、系の圧力が一定になっていることを確認した。

- ・背圧弁

差動圧力プログラマブルバックプレッシャーレギュレータ（日本分光製）を使用した。レギュレータとして背圧弁以前のラインを高圧に保つとともに、溶液を減圧させるために使用した。

- ・サンプリング管

冷却・減圧された溶液を反応後試料として回収するため、プラスチックチューブおよび SUS316 ユニオン等で構成されたサンプリング管を設置した。プラスチックチューブの片側を取り外し、流出する溶液をサンプル瓶に受けて回収する。

- ・気液分離管

反応後に冷却された気体と液体を分離するため、プラスチックチューブおよび SUS316 ユニオンティー等で設計された気液分離管を設置した。概略図を Fig 2.2 (a) に、写真を Fig 2.2 (b) に示す。気液分離管では液面の乱れを防ぐために内部が折り曲げた構造になっており、また、気液分離管内の圧力が常に大気圧となることから、液体に慣性がつくのを防ぐために、液の出口はオーバーフローさせる設計となっている。

なお、反応装置の予熱・反応部の加熱にはサンドバス（マツキ科学製）を使用した。コンプレッサー（東芝製）によってサンドバス内に圧縮空気を流して砂を流動させることで、サンドバス内の温度を一様にするとともに、温度調節器によってサンドバス内を所定温度に維持した。Fig 2.1(a), (b) に示すように、反応装置の予熱・反応部が浸漬するように設置して実験を行った。

2.1.2 回分式反応装置

反応器は SUS316 チューブおよびキャップを用いて作成した。反応器の概要を Table 2.1 に、概形を Fig 2.3 に示す。なお、以降では「反応器 A」のように反応器を区別して呼ぶこととする。また、使用した装置図を Fig 2.4 に示す。加熱にはサンドバス（マツキ科学製）を使用し、コンプレッサー（東芝製）によってサンドバス内に圧縮空気を流して砂を流動させることで、サンドバス内の温度を一様にするとともに、温度調節器によってサンドバス内を所定温度に維持した。反応器は Fig 2.4 に示すようにサンドバス内に浸漬し、所定時間加熱させた。

2.2 試薬

実験および分析に使用した試薬の詳細を以下に記述する。

(1) 蒸留水

蒸留水製造装置アクエリアス (RFD240HA: ADVANTEC 社製) にて精製

(2) 実験

前処理

30%過酸化水素水	試薬特級	和光純薬
-----------	------	------

反応物

<i>o</i> -トルイジン	東京化成 1 級	東京化成
-----------------	----------	------

<i>m</i> -トルイジン	和光特級	和光純薬
-----------------	------	------

<i>p</i> -トルイジン	鹿特級	関東化学
-----------------	-----	------

(3) 分析

GC-FID

アニリン	試薬特級	和光純薬
------	------	------

ベンゼン	和光一級	和光純薬
------	------	------

トルエン	試薬特級	和光純薬
------	------	------

<i>o</i> -アミノベンズアルデヒド		Combi-Blocks
-----------------------	--	--------------

HPLC

過塩素酸	試薬特級	和光純薬
------	------	------

ホルムアルデヒド液	試薬特級	和光純薬
-----------	------	------

ギ酸	試薬特級	和光純薬
----	------	------

TOC

フタル酸水素カリウム	特級	関東化学
------------	----	------

炭酸水素ナトリウム	試薬特級	和光純薬
-----------	------	------

炭酸ナトリウム	試薬特級	和光純薬
---------	------	------

リン酸	特級	関東化学
-----	----	------

2.3 実験手順

2.3.1 流通式反応実験

無触媒の条件で超臨界水中での反応実験を行った。手順は以下の通りである。

- ① サンドバスに浸漬させた反応装置内に蒸留水を流し、背圧弁で圧力を 25 MPa まで上昇させる。
- ② 圧力計の数値が 25 MPa になっていることを確認したら、サンドバスを 450°C に設定して加熱する。

(酸化剤を使用する場合)

- ③ 反応物に対して完全酸化量論の 150 % となるように過酸化水素水を調製し、加圧容器に入れ、He ガスで 0.4 MPa に加圧する。
- ④ 反応物を所定の濃度に希釈して試料水溶液を作成し、ショット瓶に入れる。
- ⑤ 熱電対の数値が 450°C で安定していることを確認した後、過酸化水素水と試料水溶液を、所定の流量に設定して送液する。

(酸化剤を使用しない場合)

- ③ 蒸留水をショット瓶に入れ、He ガスで約 30 分曝気する。その後、送液ポンプに繋ぎ、ラップで密閉する。
- ④ 反応物を所定の濃度に希釈して試料水溶液を作成し、ショット瓶に入れて He ガスのラインを接続する。
- ⑤ 熱電対の数値が 450°C で安定していることを確認した後、He 脱気した蒸留水と試料水溶液をポンプに繋ぎ、所定の流量に設定して送液する。
- ⑥ 温度が安定するまで約 20 分間待つ。
- ⑦ 温度が安定したら、反応装置出口に流出する溶液の pH に異常がないか確認するために、pH 試験紙 (アズワン製) を用いて測定する。
- ⑧ 溶液が反応装置内を確実に流れていることを確認するために、反応装置出口で流量測定を行う。5 分間溶液を採取し、その重量から流量を計算してポンプの設定流量と比較する。ただし、酸化剤を使用する場合は酸素の発生により流量が減るため、目安として測定した。
- ⑨ サンプリング管からサンプル瓶に溶液を採取する。分析に使用するため 1 つの条

件につき約 10~15 mL 採取し、これを分析用試料として分析に使用する。

⑩ 送液ポンプの流量を変更し、手順⑥~⑨を行う。これを 5~6 回行い、滞留時間の異なる試料を得る。

2.3.2 回分式反応実験

(1) 反応器の前処理

反応器材質の金属が触媒として働き、反応に影響を与えることを防ぐために、反応器の前処理を行った。3.0 wt%の過酸化水素水を反応器に 1.62 mL (反応器 A、C)、あるいは 0.77 mL (反応器 B) ずつ入れ、400°Cで 2 時間反応させる。これによって反応器内部の表面に酸化被膜が形成し、表面が不活性化する。この時、Fig 2.5 に示す写真のように、反応器内部の色が変化する。反応実験ではこの前処理を行った反応器のみを使用した。

(2) 超臨界水反応実験

Table 2.1 の反応器 A、B を使用した。手順は以下の通りである。

- ① 反応物を所定の濃度に希釈して試料水溶液を作成し、Table 2.1 に示した量の試料水溶液を反応器の中に入れる。
- ② 反応器内部の空気中の酸素が反応に影響を与えるのを防ぐために、窒素雰囲気下のグローブボックス (アズワン製) 内に 30 分程度置くことで窒素置換し、反応器を密閉する。
- ③ 反応器を 400~500°Cに設定したサンドバスに投入し、15~60 分間加熱する。なお、反応時の温度はサンドバスの設定温度と同値とし、反応時の圧力は 25 MPa である。
- ④ 所定時間加熱したら、反応器を冷水に投入して急冷することで反応と止め、反応器内の温度が常温に戻ったことを確認した後、反応器内の反応後試料を回収する。
- ⑤ 回収した反応後試料を分析機器保護のために、5 mL シリンジ (テルモ製) および 0.2 μm シリンジフィルター (Merck 製) を用いてろ過し、ろ過後の溶液を分析用試料として回収する。

(3) 気相反応実験

o-トルイジンを対象に水のない条件での反応実験を行った。Table 2.1 の反応器 C を使用した。手順は以下の通りである。

- ① 反応器の中に試薬（原液）を 6 μL 入れる。
- ② 反応器内部の空気中の酸素が反応に影響を与えるのを防ぐために、窒素雰囲気下のグローブボックス内に 30 分程度置くことで窒素置換し、反応器を密閉する。
- ③ 500 $^{\circ}\text{C}$ に設定したサンドバスに投入し、15～60 分間加熱する。
- ④ 反応後、反応器を冷水に投入して急冷し、反応器内の温度が常温に戻ったことを確認した後、反応器内に蒸留水を 3 mL 注入し、超音波洗浄機（アズワン製）内でよく攪拌してから反応後試料として回収する。
- ⑤ 回収した反応後試料を分析機器保護のために、5 mL シリンジおよび 0.2 μm シリンジフィルターを用いてろ過し、ろ過後の溶液を分析用試料として回収する。

2.4 分析方法

反応物および生成物の定性・定量分析の装置・手法について記述する。

水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ (GC-FID) [40]

可燃性の有機化合物を水素炎中で燃焼させると、炭素を中心としたイオンが生じる。この時、検出器内の電極間に有機化合物の量に比例した電流が流れるため、その電流を検出することで定性・定量分析を行う。

本研究では反応後に回収した反応後試料について、対象物質の定性・定量分析を行うために使用した。反応前の試料水溶液および生成物の標準物質を所定の濃度に希釈して分析することで、検量線を作成し、定量分析に使用した。また、分析用試料は所定の濃度に希釈してから分析を行った。使用した装置の概要を以下に示す。

型式 (Shimadzu 製)	GC-2014s
制御プログラム	GCsolution
オートサンプラー (Shimadzu 製)	AOS-20s
オートインジェクター (Shimadzu 製)	AOC-201
カラム (ジーエルサイエンス社製)	TC-1701
キャリアガス	ヘリウム
キャリアガス流量	1.28 mL/min
窒素圧	75 kPa
水素圧	55 kPa
空気圧	40 kPa
全流量	42.8 mL/min
気化室温度	200～220℃で適宜設定
検出器温度	200～220℃で適宜設定
カラム温度 (昇温プログラム使用)	40～200℃, 10℃/min で昇温
注入モード	スプリット
スプリット比	5.0～30.0 で適宜設定

注入量

1.0 μ L

本研究で分析を行った *o*-アミノベンズアルデヒドは、不安定な物質であり、標準物質を利用した定量が困難であったため、相対感度による定量を行った。定量に用いた式を以下に示す。式中の未知試料は *o*-アミノベンズアルデヒドのことであり、また、標準試料には *o*-トルイジンを使用した。

$$C_x = A_x \times \frac{C_m}{A_m} \times \frac{m}{n} \quad (2.1)$$

(C_x : 未知試料のモル濃度、 A_x : 未知試料のピーク面積、 C_m : 標準試料のモル濃度、 A_m : 標準試料のピーク面積、 m : 標準試料の炭素数、 n : 未知試料の炭素数)

ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) [40][41]

GCにおいて分離された試料中の成分は、加熱気化されて質量分析計 (MS) に導入される。MSでは、真空状態において導入された試料に電子を衝突させることで、分子イオンおよび分子を構成するフラグメントイオンが生成する。それらは磁場または電場 (あるいは両方の存在下) を通過することで、質量数 (m/z) に応じて分離され、イオン検出器でイオン量が測定される。検出結果として、横軸に m/z 、縦軸にイオン強度をとったマススペクトルが描かれるが、このマススペクトルは生成した分子イオンおよびフラグメントイオンの質量数を示すため、分子の構造や分子量を推定することができる。また、データベース上には既知の化学物質のマススペクトルパターンが保存されているため、得られたマススペクトルをそれらと比較することで、未知物質の定性分析を行うことが可能である。

本研究では、反応後に回収した液体試料に含まれる中間生成物および副生成物の定性分析のために使用した。装置は東京大学環境安全研究センター柏支所の GC-MS および、戸野倉研究室の GC-MS をお借りした。なお GC-FID と同様に、分析用試料は所定の濃度に希釈してから分析を行った。使用した装置の概要を以下に示す。

・東京大学環境安全研究センター柏支所

型式 (Shimadzu 製)	GCMS-QP2010
制御プログラム	GCsolution
カラム (ジーエルサイエンス社製)	TC-1701

キャリアガス	ヘリウム
キャリアガス流量	0.69 mL/min
気化室温度	200°C
インターフェース温度	200°C
イオン源温度	200°C
検出器電圧	-0.2~0.1 kV で適宜設定
カラム温度 (昇温プログラム使用)	40~200°C, 10°C/min で昇温
注入モード	スプリット
スプリット比	5.0
注入量	1.0 µL
測定 m/z	45~250

・戸野倉研究室

型式 (日本電子製)	JMS-Q1000GC
キャリアガス	ヘリウム
キャリアガス流量	0.69 mL/min
気化室温度	200°C
インターフェース温度	200°C
イオン源温度	250°C
カラム温度 (昇温プログラム使用)	40~280°C, 10°C/min で昇温
注入モード	スプリットレス
注入量	1.0 µL
測定 m/z	20~300

高速液体クロマトグラフィー (HPLC) ^[42]

試料溶液はインジェクトされると移動相とともに流れ、カラムで分離された後、各検出器で検出される。紫外可視分光 (UV/VIS) 検出器では紫外線吸収のある物質を検出

することができる。吸収物質の濃度と吸光度は比例関係にあるため、あらかじめ濃度の分かっている標準試料の吸光度を求めておけば、濃度が未知の物質についても同条件下の吸光度から濃度を計算することが可能である。示差屈折率 (RI) 検出器は、溶離液に対して屈折率が異なる物質全てに感度を持つため、紫外線吸収のない物質の分析に用いられる。

本研究では、反応後に回収した反応後試料について、GC-FID で検出不可能なメタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸といった物質や、GC-MS で検出範囲外である低分子物質の定性分析を行うために使用した。分析用試料は所定の濃度に希釈してから分析を行った。使用した装置の概要を以下に示す。

システムコントローラー (Shimadzu 製)	SCL-10AVP
制御プログラム (Shimadzu 製)	CLASS-VP
ポンプ (Shimadzu 製)	LC-10ADVP
オートサンプラー (Shimadzu 製)	SIL-10ADVP
紫外可視分光検出器 (Shimadzu 製)	SPD-10AVP UV 波長: 210 nm, 290 nm
示差屈折率検出器 (Shimadzu 製)	RID-10A
カラムオーブン (Shimadzu 製)	CTO-10AVP 温度: 40°C
カラム (Shimadzu 製)	SCR-102H
移動相	2 mmol/L 過塩素酸水溶液
流量	1.000 mL/min
注入量	50 µL

全有機体炭素計 (TOC 計) ^[43]

全有機体炭素 (TOC: Total Organic Carbon) とは、試料中に存在する有機物の総量を、有機物中に含まれる炭素量で表した値である。試料溶液は TOC 計の燃焼炉において 680°C まで加熱されることで燃焼して分解し、二酸化炭素に変換される。その二酸化炭素は検出器で検出され、検量線式と比較することで試料溶液中の全炭素 (TC) 濃度が求められる。さらに、酸性化した試料溶液を通気処理することで、試料溶液中の炭酸

イオンや炭酸水素イオンなどの無機体炭素が二酸化炭素に変換され、検出される。そして、TCと同様に検量線式と比較することで無機炭素（IC）濃度が求められる。求められたTC濃度からIC濃度を引くことで、TOC濃度が計算される。

本研究では、反応前後の試料溶液中の有機物量を分析するために使用した。分析用試料は所定の濃度に希釈してから分析を行った。また、通常TOCは溶存性有機体炭素（DOC: Dissolved Organic Carbon）と粒子性有機体炭素（POC: Particulate Organic Carbon）を合わせたものであるが、本研究では懸濁物質のない反応前試料およびろ過した反応後試料のみの測定であるため、TOCはDOCと同値であるとする。使用した装置の概要を以下に示す。

型式（Shimadzu 製）	TOC-5000A
オートサンプラー（Shimadzu 製）	ASI-5000A
キャリアガス	空気
キャリアガス流量	150 mL/min
酸化方式	湿式酸化方式
検出器	非分散形赤外線ガス検出器 （NDIR）
IC 反応液	20% H ₃ PO ₄ 水溶液

2.5 用語の定義

本節では、本研究で用いた用語の定義を記述する。

(1) 試料の名称

- ・ 試料水溶液

超臨界状態で反応させる前の、反応物の水溶液を指す。

- ・ 反応後試料

試料水溶液を反応させた後に反応器から回収した、液体および固体を指す。

気相反応の場合は、蒸留水と混合して回収した固体および水溶液を指す。

流通式反応実験においては、装置内でフィルターを通してろ過しているため、サンプリング管から回収した反応後試料を分析に使用した。

- ・ 分析用試料

回分式反応実験において反応後試料をろ過して得られた液体を指し、これを各種分析に用いる。

(2) 滞留時間 (residence time)

流通式反応実験において、装置の反応部を流体が通過するのにかかる時間のこと。

(3) 反応時間 (reaction time)

回分式反応実験において、反応水溶液を封入した反応器をサンドバスに入れてから、取り出して急冷するまでの時間を加熱時間とし、そこから昇温にかかる時間を引いた時間のこと。

(4) 転化率 (conversion)

反応器に供給された反応物質 A のうち、反応によって消失したものの割合を表したものである。本研究では溶媒である水が大過剰に存在するため、転化率 X_A は A の濃度との関係で以下のように計算する。

$$X_A(\%) = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \times 100 \quad (2.2)$$

(C_{A0} : A の初期濃度、 C_A : 反応後の A の濃度)

(5) 収率 (yield)

反応物質 A が全て目的生成物質 R に転化した時の量 (理論収量) に対して、実際に生成した R の量を割合で表したもの。本研究では溶媒である水が大過剰に存在するため、収率 Y_R は R の濃度との関係で以下のように計算する。

$$Y_R(\%) = \frac{C_R}{C_{R100}} \times 100 \quad (2.3)$$

(C_R : 反応後の R の濃度、 C_{R100} : 反応物質 A が完全に R に転化した場合の R の濃度)

(6) 選択率 (selectivity)

反応によって消失した反応物質 A のうち、目的生成物 R に転化したものの割合を表したもの。選択率 S_R は (2.2) 式から求められる反応物 A の転化率と、(2.3) 式から求められる生成物 R の収率を用いて以下のように計算する。

$$S_R(\%) = \frac{Y_R}{X_A} \times 100 \quad (2.4)$$

(7) デルプロット

デルプロットとは、横軸に反応物の転化率、縦軸に生成物の選択率をプロットしたグラフのことであり、このプロットが右肩下がりであれば反応は逐次反応 (生成物が二次分解する反応) であることを表し、転化率によらず一定であれば、逐次反応はしないということを表す。

(8) 炭素収率 (carbon yield)

TOC の測定結果から、TOC の収率を表したもの。反応前後の TOC 濃度から以下のように計算する。

$$Y_{TOC}(\%) = \frac{TOC_t}{TOC_0} \times 100 \quad (2.5)$$

(Y_{TOC} : 炭素収率、 TOC_t : 反応後の TOC 濃度、 TOC_0 : 反応前の TOC 濃度)

(9) 液相の炭素収支

液相に存在する各物質の反応後の濃度を、以下の (2.6) 式により炭素濃度に変換

し、初期 TOC 濃度に対する比率を (2.7) 式によって計算した。この炭素割合で評価した物質収支のことを液相の炭素収支という。

$$Carbon_B = C_B \times \frac{12 \times l_B}{M_B} \quad (2.6)$$

($Carbon_B$: 物質 B の炭素濃度、 C_B : 物質 B の濃度、 l_B : 物質 B の炭素原子の個数、 M_B : 物質 B のモル質量)

$$ratio_B = \frac{Carbon_B}{TOC_t} \quad (2.7)$$

($ratio_B$: TOC 濃度に対する物質 B の炭素濃度の割合)

2.6 解析方法

2.6.1 反応速度定数の計算

反応物質 A の反応を擬一次反応と仮定した時、実験値から以下の (2.8) 式で表される擬一次式に当てはめ、擬一次プロットをとる。擬一次プロットが直線であるならば、この反応は擬一次反応であるとみなせる。また、反応速度定数 k の値を直線の傾きとして得ることができる。

$$\ln(1 - X_A) = -kt \quad (2.8)$$

(X_A : 転化率、 k : 擬一次反応速度定数、 t : 滞留時間または反応時間)

また、本研究では競合反応の反応速度定数も計算した。Fig 2.6 で表されるような反応物質 A から生成物 B、C が並列に生成する反応では、反応速度定数をそれぞれ k_1 、 k_2 として、各物質の濃度が以下の (2.9) 式で定義される。

$$\begin{aligned} [A] &= [A]_0 \exp[-(k_1 + k_2)t] \\ [B] &= \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_0 [1 - \exp(-k_1)t] \\ [C] &= \frac{k_2}{k_1 + k_2} [A]_0 [1 - \exp(-k_2)t] \end{aligned} \quad (2.9)$$

($[A]$: 反応物 A の濃度、 $[A]_0$: 反応物 A の初期濃度、 t : 反応時間、

$[B]$: 生成物 B の濃度、 $[C]$: 生成物 C の濃度)

ただし、本研究における反応速度解析では、以下の (2.10) 式で示される積分形速度式^[44]を用いて計算を行った。

$$\begin{aligned} [A] &= [A]_0 \exp[-(k_1 + k_2)t] \\ [B] &= [A]_0 [1 - \exp(-k_1)t] \\ [C] &= [A]_0 [1 - \exp(-k_2)t] \end{aligned} \quad (2.10)$$

(2.10) 式を自然対数を用いた式に変形すると、以下の (2.11) 式のように表される。

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = \ln(1 - X_A) = -(k_1 + k_2)t$$

$$\ln \left[1 - \frac{[B]}{[A]_0} \right] = \ln(1 - Y_B) = -k_1 t \quad (2.11)$$

$$\ln \left[1 - \frac{[C]}{[A]_0} \right] = \ln(1 - Y_C) = -k_2 t$$

(X_A : 反応物 A の転化率、 Y_B : 生成物 B の収率、 Y_C : 生成物 C の収率)

2.6.2 アレニウスの式 ^[45]

多くの反応が以下の (2.12) 式に示すアレニウスの式に従うとされている。活性化エネルギーが大きいほど速度定数の温度依存性が大きいということを表している。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.12)$$

(A: 頻度因子、 E_a : 活性化エネルギー、R: 気体定数、T: 絶対温度)

また、(2.12) 式を自然対数の形で表すと以下の (2.13) 式になる。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.13)$$

横軸に $1/T$ 、縦軸に $\ln k$ をプロットしたものをアレニウスプロットと呼ぶ。アレニウスプロットは右下がりの直線に回帰し、 $\ln A$ の値が直線の切片として、 $-E_a/R$ の値が直線の傾きとして得られる。本研究では、温度条件を変えた実験を行い、(2.8) 式に示した擬一次プロットから各温度での反応速度定数を求め、アレニウスプロットを作成した。そして、得られた値から活性化エネルギー E_a を計算した。

2.6.3 量子化学計算

本研究では、トルイジン構造異性体の分解反応に関して検討を行うために、量子化学計算ソフトウェアである Gaussian ^[46]を用いて量子化学計算による解析を行った。また、分子構造の可視化には GaussView ^[47]を使用し、計算の手順については「電子構造論による化学の探究 ^[48]」を参考にした。量子化学計算では以下の解析を行った。

(1) 構造最適化計算

- (2) エネルギー計算 (エネルギー、ギブズエネルギー)
- (3) 一様な誘電場を仮定した溶媒との相互作用を含むエネルギー計算

量子化学計算においては、ある基底関数を用いて、ある計算方法により Schrödinger 方程式の近似解を得る。計算方法と基底関数を明示する場合、(計算方法) / (基底関数) といった書き方をする。例えば、計算方法として密度汎関数法の B3LYP 法を用いて、基底関数として 6-311+G(d, p)を用いて計算した場合、B3LYP/6-311+ G(d, p)のように表記する。なお、基底関数の記述法や計算方法の詳細については、前述した参考文献^[48]の中で解説されている。

(1) 構造最適化計算

トルイジン各構造異性体について、化学構造の初期位置を GaussView で仮定し、構造最適化計算により安定構造を求めた。最初から精度の高い計算を行うと、収束値からの乖離が大きいため収束に時間がかかる場合や、エラーによって収束に至らない場合がある。そこで、まず精度の低い HF/3-21G により構造を求めた後に、より精度の高い B3LYP/6-31+ G(d, p)により構造を求めた。この時、各原子の部分電荷も計算される。

(2) エネルギー計算

(1)で求めた構造について、エネルギー計算を行い、各構造のエネルギーを求めた。基本的には構造最適化計算と同時にエネルギーも計算されるが、そのエネルギーはゼロ点エネルギーや熱エネルギーの補正が行われていない。したがって、これらの補正を行うために、振動数計算を行った。振動数計算はポテンシャルエネルギー面上の定常点でのみ意味を持つため、必ず同じ計算方法かつ基底で最適化された構造で振動数計算を行う必要がある。したがって、構造を決定した際に使用した、B3LYP/6-31+ G(d, p)によって振動数計算を行った。

また、振動数解析において、ReadIsotopes オプションを指定することにより、指定した温度・圧力条件における各構造のギブズエネルギーを得るための情報を計算することができる。さらに、基底関数ごとの誤差を補正するためにスケールファクターを指定する必要があるため、B3LYP/6-31+G(d,p)のスケールファクターである 0.9640 を入力した。以上をふまえて、振動数計算を行う際に設定した各値を Table 2.2 中の

(a)に示す。

さらに、本研究ではラジカル解離反応を仮定し、必要なエネルギーを見積もった。反応物に加えて、反応後の状態を仮定した構造についても同様に振動数計算を行い、エネルギーを求め、反応前後の構造のエネルギーの差をとることで計算した。

(3) 一様な誘電場を仮定した溶媒との相互作用を含むエネルギー計算

超臨界水中での反応においては、溶媒である超臨界水の影響を考慮する必要がある。そこで、一様な誘電場を仮定した計算を行うことで、溶媒との相互作用を考慮した計算を行った。本研究では IEF (integral equation formalism/積分方程式表式化) PCM 法を用いて、構造最適化計算およびエネルギー計算を行った。IEFPCM 法では、(1)で計算した安定構造を基に、条件として溶媒 (Solvent) と誘電率を指定し、B3LYP/6-31+ G(d, p)によって誘電場における安定構造を計算した。さらにその求めた構造について、溶媒と誘電率を指定し、(2)で示した手順と同様に B3LYP/6-31+ G(d, p)によって振動数計算を行った。なお、溶媒は水 (Water)、誘電率は 500°C、25 MPa における誘電率である 1.572 を入力した。以上をふまえて、IEFPCM 法による計算を行う際に設定した各値を Table 2.2 中の(b)に示す。

さらに、IEFPCM 法での計算結果を用いて、(2)と同様にラジカル解離反応に必要なエネルギーを見積もった。

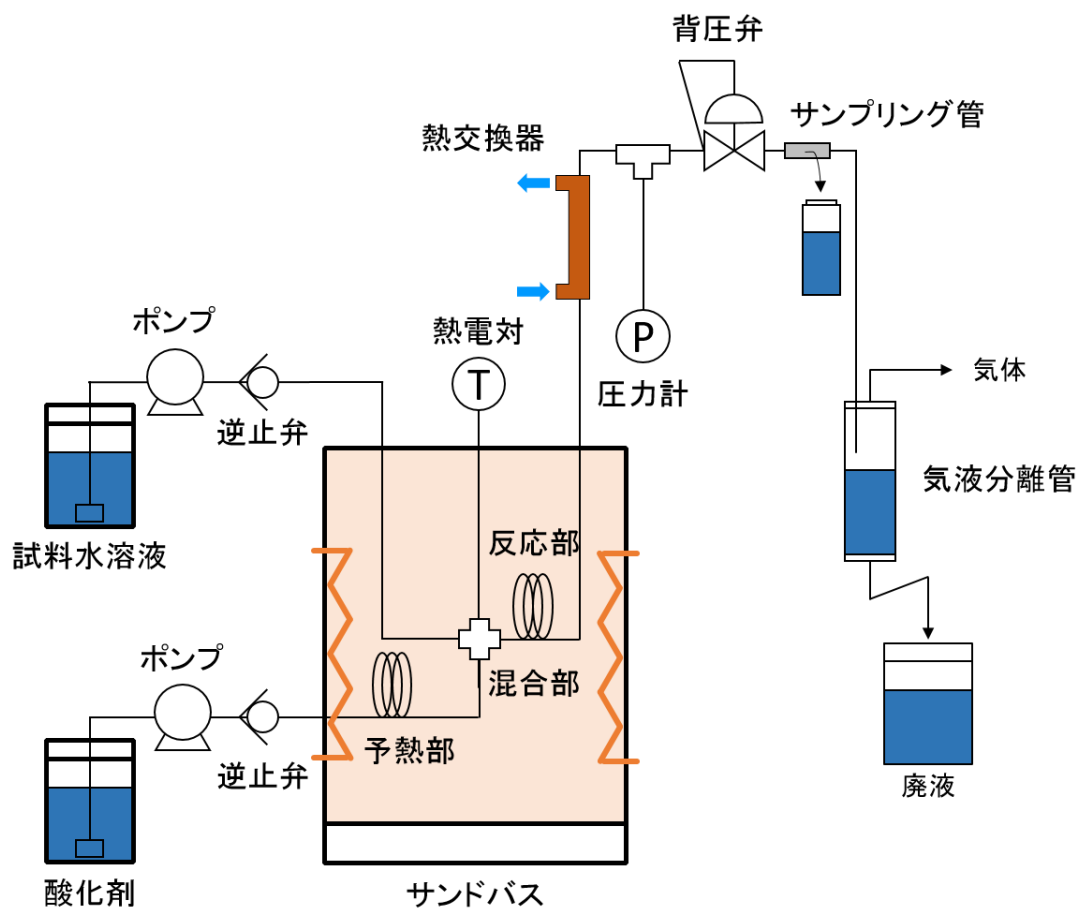


Fig 2.1 (a) 流通式反応装置の概略図
(超臨界水酸化反応)

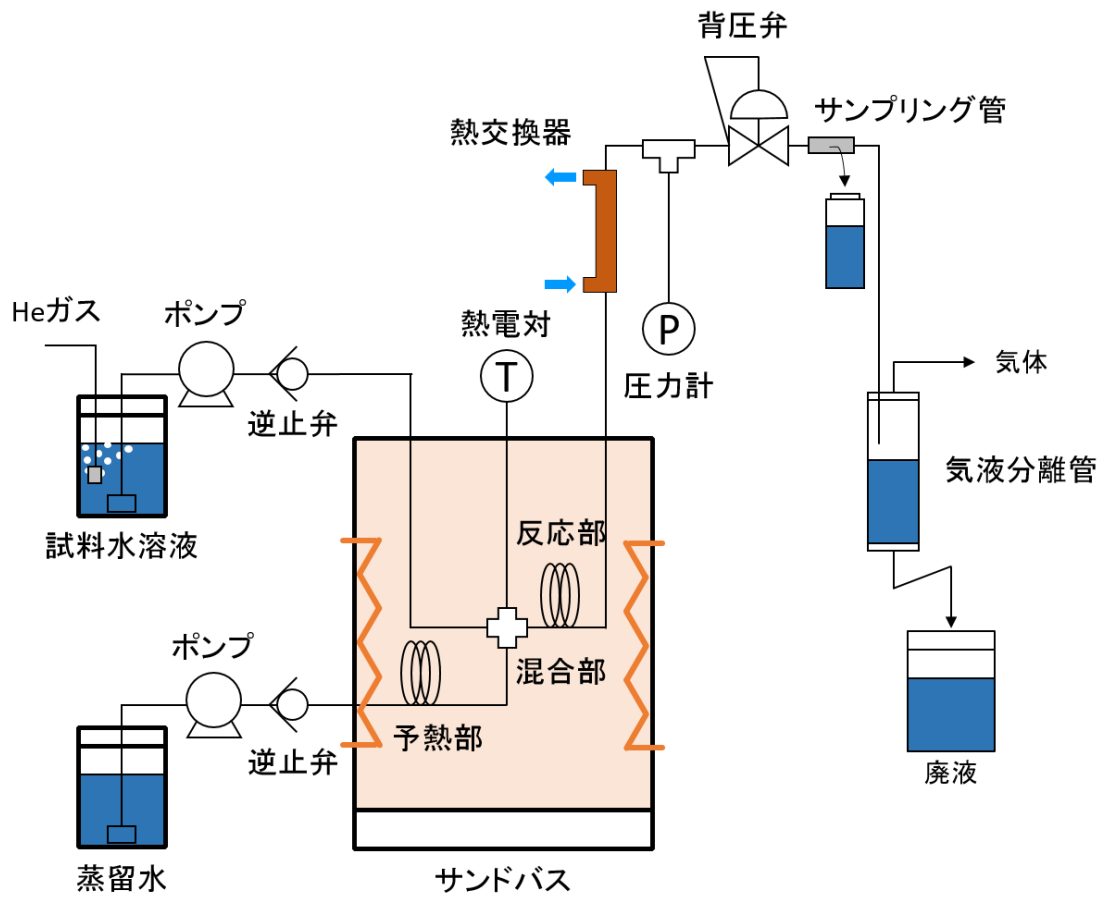


Fig 2.1 (b) 流通式反応装置の概略図
(超臨界水反応)

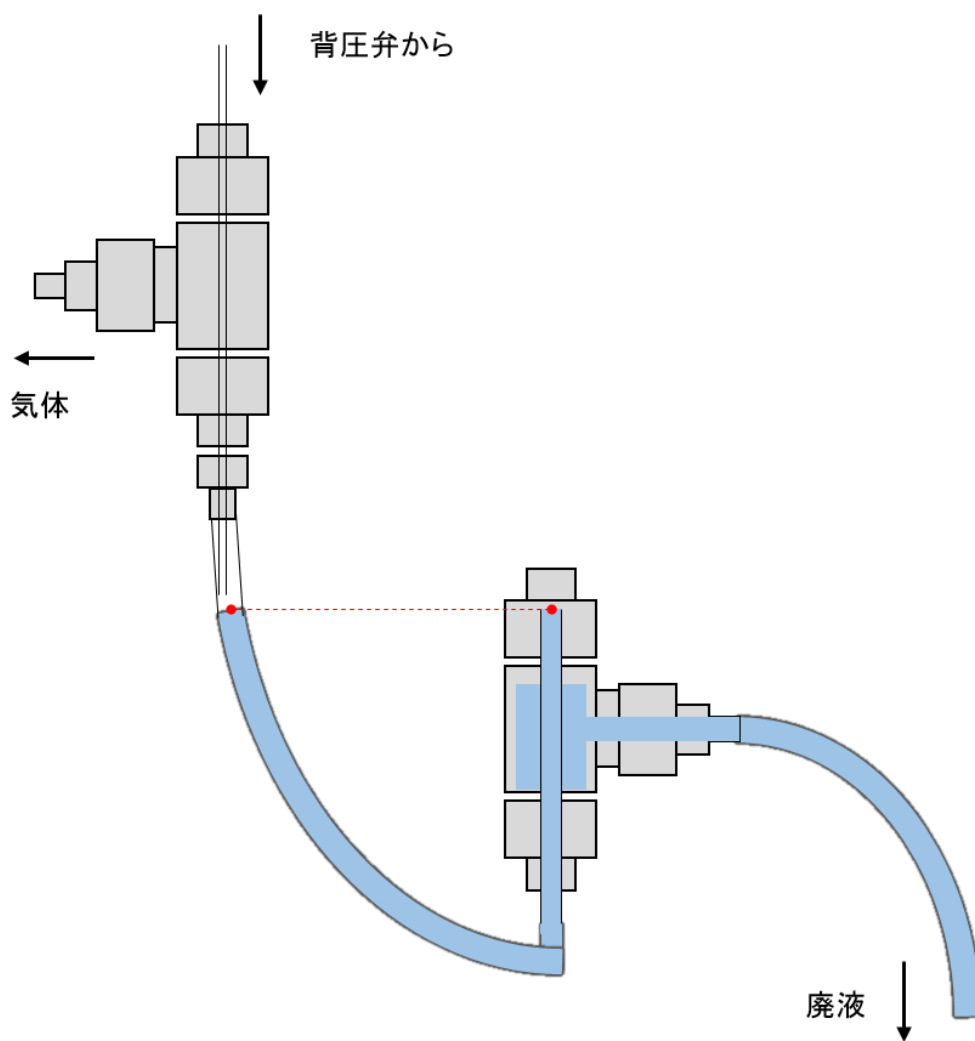


Fig 2.2 (a) 気液分離管の概略図

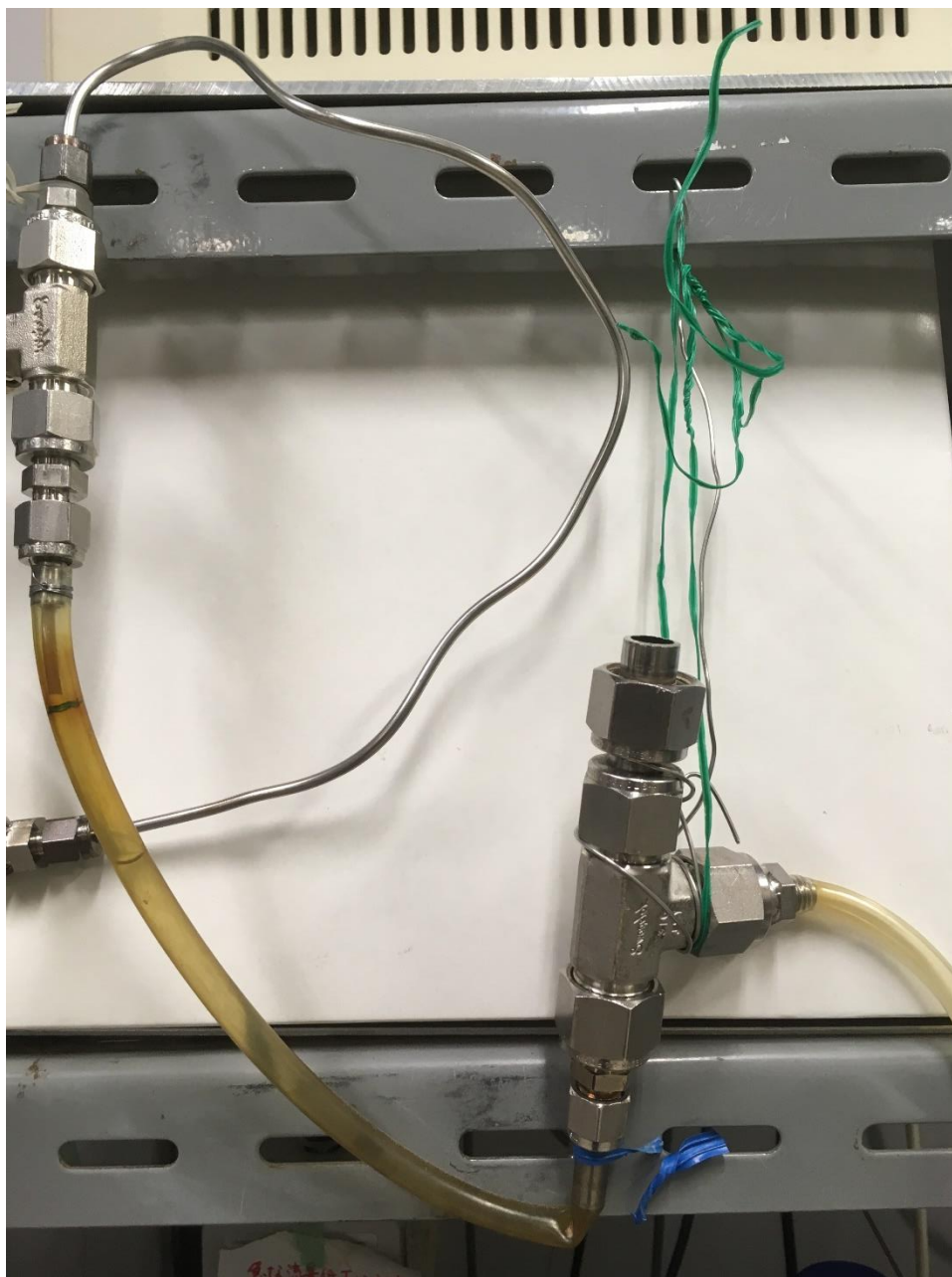


Fig 2.2 (b) 気液分離管の写真

※ 写真は実験をしていない時に撮影したものである。実験時に溶液を流すと、左のプラスチックチューブの黒線部まで液面が上昇する。

Table 2.1 反応器概要 (回分式反応装置)

反応器分類	A	B	C
外径	3/8 inch (0.95 cm)	1/2 inch (1.27 cm)	3/8 inch (0.95 cm)
肉厚	1.24 mm	1.24 mm	1.24 mm
長さ	12 cm	12 cm	12 cm
容積	4.68 mL	9.84 mL	4.68 mL
使用温度	400°C	450, 500°C	500°C
試料水溶液量*	781 μ L	1076 μ L (450°C) 886 μ L (500°C)	—

※ 超臨界水反応における試料水溶液量である。各設定温度において 25 MPa となる場合の水密度を、水物性の計算用エクセルファイル「Physical properties for water version 5.1^[49]」を用いて求め、反応器の容積から必要な試料水溶液量を計算した。

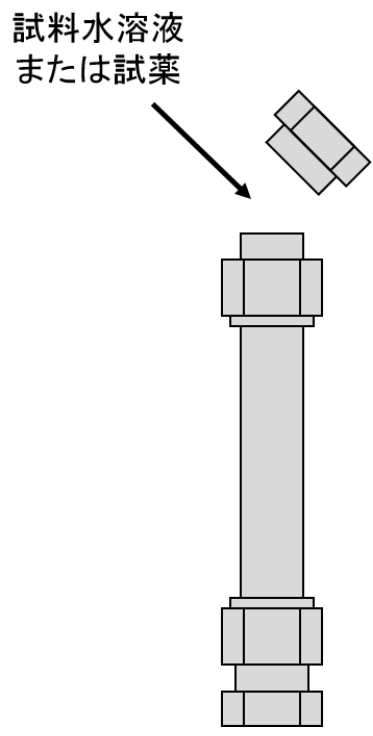


Fig 2.3 反応器の概形

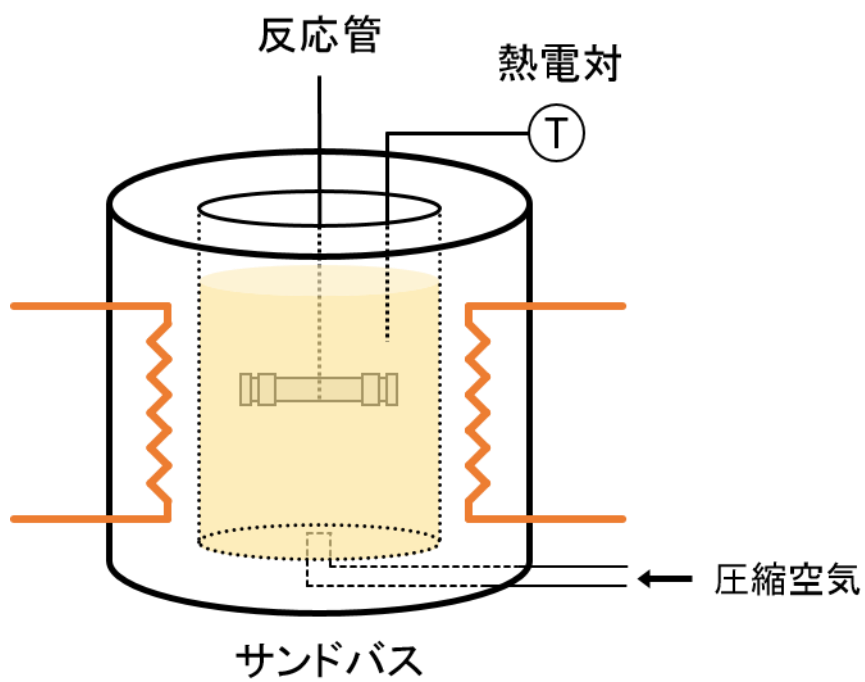


Fig 2.4 反応装置図 (回分式反応実験)



Fig 2.5 反応器キャップ内部の色の変化
左: 前処理後、右: 未処理

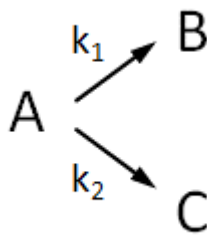


Fig 2.6 競合反応の反応式

Table 2.2 Gaussian における設定値

設定値	(a)	(b)
温度 (K)	773.5	773.5
圧力 (atm)	246.73	246.73
スケールファクター	0.9640	0.9640
Solvent	—	Water
誘電率	—	1.572

※ スケールファクターは NIST のホームページ (ccbdb.nist.gov) の値に基づく。

3. 超臨界水中での反応に寄与する水の効果

3.1 *o*-トルイジンの反応挙動

o-トルイジンを用いて流通式反応装置での反応実験を行い、生成物や炭素収率から超臨界水中での分解挙動を分析した。

3.1.1 超臨界水酸化反応

o-トルイジンはラジカル反応によって分解反応が進むと考えられるため、ラジカル反応が促進される超臨界水酸化反応では転化率が高くなり、また、分解反応による生成物が顕著に現れると予想される。そこで、*o*-トルイジンの分解挙動を把握するために、酸化剤として過酸化水素水を導入し、超臨界水酸化反応（以下、SCWO と呼ぶ）を行った。

反応条件を Table 3.1 の SCWO に示す。酸化剤である過酸化水素水は完全酸化量論の 1.5 倍量となるように調製した。反応による *o*-トルイジンの転化率を Fig 3.1 に示す。転化率は滞留時間にしたがって単調に増加し、31.2 秒で約 65 % に達した。滞留時間 31.2 秒における GC-FID クロマトグラムを Fig 3.2 に示す。GC-MS および GC-FID による定性分析の結果、アニリンと *o*-アミノベンズアルデヒドの生成を確認した。この 2 つの生成物の収率を Fig 3.3 に示す。アニリンの収率は滞留時間にしたがって単調増加であったのに対し、*o*-アミノベンズアルデヒドの収率は、初めは単調増加の傾向を示すが、滞留時間 15.6 秒を超えると横ばいになった。

また、TOC の測定結果から求めた液相の炭素収率の変化を Fig 3.4 に示す。炭素収率は滞留時間にしたがって単調に減少する傾向であった。このことから、反応によって水に不溶な物質もしくは気体が生成したと考えられる。

3.1.2 溶存酸素の影響

SCWO では *o*-トルイジンの分解挙動を検討した。本研究では酸化反応ではなく、超臨界水中での熱分解反応を中心とした反応機構を理解するために、酸化剤を使用しない系での反応を検討する。流通式反応装置を用いて酸化剤を導入せずに反応を行った。

反応条件は Table 3.1 の SCW 1 の通りである。反応による *o*-トルイジンの転化率を Fig 3.5 に示す。転化率は滞留時間にしたがって増加し、約 12 秒で 40 %に達した。SCWO の場合の転化率との比較図を Fig 3.6 に、炭素収率の比較図を Fig 3.7 に示す。なお、どちらも滞留時間 6.2~15.6 秒の反応による結果で比較した。転化率を見ると、酸化剤を使用しない系においても、SCWO と同等の値となっていることが分かる。ただし、SCWO の方がわずかに小さくなったのは、過酸化水素が分解することで液量がわずかに減り、反応装置の混合部において試料水溶液と 1 : 1 で混合しなかったためと考えられる。一方で、炭素収率を見ると、SCWO は減少傾向であるのに対し、酸化剤を使用しない系では減少しておらず、ほぼ横ばいであった。

これらのことから、SCWO においては水に不溶な物質もしくは気体が生成するような反応が起きることによって炭素収率が減少するが、酸化剤を使用しない系では反応後に水に可溶性物質のみが生成していると考えられる。しかしながら、酸化剤を使用しない系でも、SCWO と同程度の反応速度で *o*-トルイジンの反応が進むことが分かった。この原因として、試料水溶液および蒸留水中の溶存酸素が *o*-トルイジンの反応に大きく影響していると考えられる。したがって、超臨界水中の反応機構を検討するためには、溶存酸素による影響を低減する必要がある。

3.1.3 超臨界水反応

試料水溶液および蒸留水中に存在する溶存酸素による影響を抑制するため、蒸留水をあらかじめ脱気するとともに、試料水溶液を He ガスで曝気しながら送液して超臨界水中での反応を行った。反応条件は Table 3.1 の SCW 2 の通りである。なお、溶存酸素の影響を抑制して行う超臨界水中での反応のことを、以降、「超臨界水反応」と呼ぶこととする。

o-トルイジンの転化率を Fig 3.8 に示す。滞留時間約 90 秒までの反応では、転化率は 10 %程度であることが分かった。また、SCWO や SCW1 の場合 (Fig 3.6) と比較して小さくなっていることから、溶存酸素の影響が抑制できていることを確認した。しかしながら、転化率のばらつきが大きいことについては、曝気後もわずかに残留した溶存酸素が影響したことが原因と考えられる。

滞留時間 89.2 秒の反応後試料の GC-FID クロマトグラムを Fig 3.9 に示す。GC-MS

および GC-FID による定性分析の結果、アニリンと *o*-アミノベンズアルデヒドが主要な生成物であることが分かり、さらに、GC-MS 分析によりキノリンやイソキノリンといった二員環構造を持つ物質も微量に生成していることが分かった。これらをふまえて、反応後試料の液相に含まれる物質の一覧を Table 3.2 に示す。ただし、超臨界水反応において構造に酸素原子 (O) を含む *o*-アミノベンズアルデヒドが生成した理由としては、水分子が反応物として反応に関わっていること、あるいは、わずかに残留した溶存酸素によって反応が起きていることが考えられる。

主要な生成物であったアニリンと *o*-アミノベンズアルデヒドの収率を Fig 3.10 に示す。これを見ると、アニリンは滞留時間にしたがって単調に増加する傾向であった一方で、*o*-アミノベンズアルデヒドは滞留時間 20 秒までは急激に増加したが、20 秒以降では収率約 6 %前後で横ばいになった。アニリンの収率が単調増加であることについて、その増加傾向が、*o*-トルイジンの転化率の増加傾向と一致していないため、*o*-アミノベンズアルデヒドもアニリンの生成に関わっている可能性があると考えられる。そこで、*o*-アミノベンズアルデヒドの選択率を求め、*o*-トルイジンの転化率を横軸にとったデルプロットを作成した。デルプロットを Fig 3.11 に示す。これを見ると、おおよそ右肩下がりとなっていることから、*o*-トルイジンから生成した *o*-アミノベンズアルデヒドは逐次反応を起こすと考えられ、このことから *o*-アミノベンズアルデヒドからのアニリンの生成反応が起きている可能性を確認できた。

超臨界水反応における炭素収率の変化を Fig 3.12 に示す。炭素収率は滞留時間約 20 秒まではほぼ減少しないが、滞留時間約 30 秒を超えるとわずかに減少した。生成物収率 (Fig 3.10) と合わせて考えると、滞留時間約 20 秒を超えると、*o*-アミノベンズアルデヒドの見かけの生成速度が緩やかになったとともに、液相の炭素収率が減少したことから、*o*-アミノベンズアルデヒドから水に不溶な物質もしくは気体を生成する反応が起きる可能性が考えられる。また、滞留時間 31.2 秒までの液相の炭素収支を Fig 3.13 に示す。*o*-アミノベンズアルデヒドは収率の増加とともに TOC に占める割合が増加し、滞留時間 31.2 秒で約 6 %であった。アニリンも収率は増加するものの、滞留時間 31.2 秒では TOC に対して約 1 %とごく微量であった。

以上のことから、*o*-トルイジンの超臨界水反応では、アニリンや *o*-アミノベンズアル

デヒドが生成すると同時に、二員環構造を持つ物質を生成することが明らかになった。特に、*o*-アミノベンズアルデヒドは滞留時間 20 秒未満で急速に生成し、アニリンの生成反応にも寄与することが推測された。

3.2 超臨界水反応の温度依存性

回分式反応装置を用いて *o*-トルイジンの超臨界水反応を行い、より長時間での反応挙動を分析するとともに、超臨界水反応の温度依存性を検討した。

3.2.1 反応器の昇温時間と酸素の影響

回分式反応装置では、所定の温度に設定したサンドバス内に試料水溶液を入れた反応器を投入するため、反応器内が所定の温度に達して、反応が進行するまで時間を要する。所定の温度で反応している時間（以下、反応時間と呼ぶ）を考えるために、本実験を行う前にこの昇温時間を実験的に調べた。

所定の温度で 25 MPa となるように、Table 2.1 に示した試料水溶液量と同量の蒸留水を反応器 A および B に入れ、熱電対を接続したキャップを取り付けて密閉した。それをサンドバスに投入し、5 分間の反応器内の温度変化を記録した。その温度変化を Fig 3.14 に示す。反応器 A、B いずれの温度条件においても、所定の温度に達し、安定するまでに約 3 分かかることが分かった。したがって、以降の実験ではこの昇温時間を考慮した反応時間を考え、分析を行った。

また、回分式反応装置では流通式反応装置と違い反応器内部に空気が入るため、超臨界状態では試料水溶液と均一相を形成することで、空気中の酸素が反応に大きく影響する。そこで、本研究では窒素雰囲気下のグローブボックス内で反応器内の空気を窒素で置換し、酸素の影響を取り除いた。ただし、試料水溶液については脱気を行っていないが、反応器に注入する試料水溶液量が少なく、仮に試料水溶液が飽和溶存酸素濃度に達しているとしても、完全酸化量論の 0.02 %にも満たないことから、空気中の酸素と比較して反応への影響はごく小さく、無視できるものと考えた。

3.2.2 長時間での超臨界水反応の検討

回分式反応装置を用いて、より長時間での超臨界水反応を検討した。反応条件を Table 3.3 に示す。反応による *o*-トルイジンの転化率を Fig 3.15 に示す。転化率は反応時間にしたがって増加する傾向であったが、反応時間 12 分で約 60 %となっており、それ以降は緩やかに上昇する傾向であることから、12 分以内に急速に反応が進むと考えられる。

反応時間 12 分での GC-FID クロマトグラムを Fig 3.16 に示す。GC-MS および GC-FID による定性分析の結果、流通式反応装置を用いた短時間での超臨界水反応と同様に、アニリンと *o*-アミノベンズアルデヒドが主要な生成物であることが分かった。*o*-アミノベンズアルデヒドの左側にわずかに出現しているピークについては、物質を同定することができなかったが、反応時間にしたがって増加したことから *o*-アミノベンズアルデヒドから生成した物質であると予想される。また、短時間の超臨界水反応では Table 3.2 に示すような二員環構造の化合物ができていたが、長時間の反応においては Fig 3.17 に示す写真のように反応後試料が黄色に呈色しており、一部には固形物が見られたことから、水に可溶性な二員環構造の物質だけでなく、さらに重合した物質が生成している可能性があると考えられる。

500°Cにおける炭素収率の変化を Fig 3.18 に、液相の炭素収支を Fig 3.19 に示す。炭素収率は 12 分までで急激に減少し、それ以降はわずかに減少する傾向であった。炭素収支を見ると、アニリンは反応時間にしたがって増加し、TOC の約 10~15 % を占める一方で、*o*-アミノベンズアルデヒドは反応時間にしたがって減少し、30 分以上の反応で消失した。また、未知物質の割合は反応時間にしたがって増加する傾向であった。*o*-トルイジンの転化率 (Fig 3.15) と合わせて考えると、反応時間 12 分までの反応の初期段階で *o*-トルイジンが重合反応を起こして水に不溶性な物質を生成することで、炭素収率が下がったと考えられる。また同時に、二量体など水に可溶性な物質も増えたため、液相の炭素収支における未知物質の選択性が大きくなったと考えられる。

アニリンの生成反応の副生成物として、メタノールなどが生成することが予想された [27] が、液相中にはそうした物質は検出されず、また、炭素収率が反応時間にしたがってわずかに減少していることから、脱離したメチル基部分はメタンあるいは炭酸ガス (CO、CO₂) などとして気中に放出されると考えられる。アニリン生成反応に伴うこういった気体の生成も、炭素収率の減少に寄与している可能性がある。

3.2.3 温度依存性の検討

圧力一定で温度を変化させて超臨界水反応を行い、反応の温度依存性を検討した。反応条件を Table 3.4 に示す。

反応による *o*-トルイジンの転化率を Fig 3.20 に示す。超臨界水反応では温度が高く

なるほど転化率が高くなることが分かった。特に 400°C の場合は転化率が低く、あまり変化しないことから、*o*-トルイジンがほとんど反応していないと考えられる。各温度条件において *o*-トルイジンの転化率から擬一次反応を仮定して擬一次プロットをとり、見かけの反応速度を求めた。その結果を Table 3.5 に示す。また、求めた反応速度からアレニウスプロットを作成した。Fig 3.21 に図を示す。このアレニウスプロットから 2.6.2 に記述した方法で活性化エネルギーを計算した結果、91.08 kJ/mol となった。

GC-MS および GC-FID による定性分析の結果、いずれの温度条件においても、アニリンと *o*-アミノベンズアルデヒドが主要な生成物であることが分かった。400~500°C における、アニリンの収率を Fig 3.22 に、*o*-アミノベンズアルデヒドの収率を Fig 3.23 に示す。アニリンの収率は 400°C、450°C では反応時間による変化は大きくなかったが、500°C では明確に増加傾向を示した。*o*-アミノベンズアルデヒドは、400°C ではわずかに減少する傾向であったが、温度が高くなるにつれその減少速度は大きくなり、500°C では反応時間約 30 分で消失した。12 分での収率は 500°C が最も小さいが、これは減少速度が大きいことが原因であると考えられる。

また、*o*-トルイジンの収率も含めて 400°C~500°C の収率の和を表した図を Fig 3.24 ~3.26 に示す。400°C (Fig 3.24) と 450°C (Fig 3.25) で *o*-トルイジンの収率を比較すると、450°C の方が約 40 % 小さかった。500°C ではさらに 10% 程度収率が小さくなっているが、アニリンの収率の増加率はそれほど差が大きいことから、この *o*-トルイジンの収率の減少分はアニリンの生成反応だけではなく、別の反応によるものだとすることを表していると考えられる。一方で、*o*-アミノベンズアルデヒドの収率は 400°C と 450°C を比較すると 5 % 程度大きく、減少速度が大きくなっていることから、*o*-トルイジンからの生成反応が促進され、それに伴い *o*-アミノベンズアルデヒドの転化反応も促進されたと捉えることができる。さらに、温度が高くなるにつれて未知物質の割合が大きくなっていることから、アニリンの生成だけでなく、二量化した物質など、副生成物の生成反応が促進されると考えられる。

以上のことから、より長時間での超臨界水反応では、アニリンや *o*-アミノベンズアルデヒドに加えて、反応物であるトルイジンや *o*-アミノベンズアルデヒドが重合したような物質が生成した。また、温度によって *o*-トルイジンの反応性が変化することが分かり、

特に 500°Cにおいて転化率は大きくなり、二量化反応といった副反応も促進されることが示唆された。

3.3 超臨界水中における *o*-トルイジンの反応機構

実験結果から *o*-トルイジンの超臨界水反応の反応経路を推定するとともに、気相熱分解反応との比較を通して超臨界水中での反応挙動について考察する。

3.3.1 分解反応の反応経路

3.1、3.2 で示した実験結果を総括して、*o*-トルイジンの超臨界水反応の反応経路を推定した。推定した反応経路をまとめた図を Fig 3.27 に示す。ただし、実験結果 (Fig 3.10、3.22) ではアニリンの減少はなかったため、アニリンからの反応はないものと仮定した。また、二量化反応や重合反応は主要な反応ではないため、詳細な反応経路について本研究では考察しない。

反応物である *o*-トルイジンからの反応としては、*o*-アミノベンズアルデヒドの生成反応 (R1)、アニリンの生成反応 (R3) にあわせて、キノリンやイソキノリンといった二量化物など (図中では副生成物としている) が生成する反応が進行すると考えられる。*o*-アミノベンズアルデヒドからの反応としては、3.1.3 での検討から、*o*-アミノベンズアルデヒドからアニリンが生成する反応 (R2) の存在が考えられる。一方で、長時間の反応における生成物の収率 (Fig 3.22、3.23) から考えると *o*-アミノベンズアルデヒドの減少はアニリンの生成だけでは説明できず、また、*o*-アミノベンズアルデヒドは不安定で重合しやすい構造であることから、二量化するような反応も同時に起きている可能性があると考えられる。

流通式反応装置を用いて検討した短時間での反応を反応初期、回分式反応装置を用いて検討した長時間での反応を反応後期として、全体の反応を大きく 2 つのフェーズに分けて整理する。反応初期では R1 が急速に進み、*o*-アミノベンズアルデヒドの収率が急増するが、生成量が多くなり反応後期に移ると、R1 は律速し、R2 や二量化反応が優位になることで、収率が減少するという機構が考えられる。*o*-トルイジンや *o*-アミノベンズアルデヒドの二量化反応や R3 はこれらの反応に並行して起こると考えられ、特に反応後期では *o*-トルイジンの転化率やアニリンの収率の変化の要因となっていると考えられる。

超臨界水反応の温度依存性について、推定した反応経路に当てはめて再度整理する。アニリンと *o*-アミノベンズアルデヒドの収率 (Fig 3.22、3.23) の和を Fig 3.28 に示す。また、理解しやすくするために、Fig 3.27 の反応経路の中で推定される、収率の和の変化に関わる部分を Fig 3.29 に図示する。400°Cおよび 450°Cでは反応時間が長くなっても生成物収率の和がほぼ一定であることから、R1 および R3 と、*o*-アミノベンズアルデヒドの二量化反応が等しく起こっていると考えられる。ただし、400°Cと 450°Cで比較すると、*o*-トルイジンの転化率の増加分が生成物収率の和の増加分よりも大きくなっているため、450°C以上では *o*-トルイジンの二量化反応が促進されると考えられる。500°Cでは反応時間にしたがって生成物収率の和が増加傾向にあることから、*o*-アミノベンズアルデヒドの二量化反応よりも、R1 および R3 が優位に起こっていると考えられる。

3.3.2 反応速度の解析

反応速度から反応を評価するために、反応初期および反応後期における *o*-トルイジンの転化率と生成物の収率から、以下の方法で各反応速度定数を求めた。解析を行った反応を Fig 3.30 に示す。反応初期におけるそれぞれの反応速度定数を Table 3.6 に、反応後期におけるそれぞれの反応速度定数を Table 3.7 に示す。ただし、反応初期において *o*-トルイジンは転化率に変化がなく、プロットをとることが難しかったため反応速度定数を求めている。また、各反応速度定数を求める際に仮定したことを以下に記す。

反応初期

・ R1 と R3 が競合反応であると仮定して、それぞれの生成物の収率から (2.11) 式を用いて生成反応の反応速度定数 (k_1 および k_3) を求めた。R1 の反応速度定数については滞留時間 20 秒前後で分けて考えた。

反応後期

・ *o*-トルイジンについては、転化率から擬一次プロットをとり、見かけの反応速度定数 ($k_1+k_3+k_a$) を求めた。

・ *o*-アミノベンズアルデヒドについては、減少する反応のみと仮定して、収率の変化率を計算してプロットをとり、見かけの反応速度定数 (k_2+k_6) を求めた。

・ アニリンについては、生成反応 (R2 および R3) と *o*-トルイジンの二量化反応が競合反応であると仮定して、アニリンの収率から (2.11) 式を用いて R2 および R3 の

反応速度定数 (k_2+k_3) を求めた。

求めた反応速度定数を比較すると、反応初期においては、 R_1 の反応がアニリンの生成速度よりも 1 桁ほど大きいことが分かった。また、反応後期においては、*o*-トルイジンの見かけの反応速度 (R_1 、 R_3 、二量化反応をあわせたもの) に対して R_3 の反応速度が小さいことが分かり、また、反応後期においては R_1 があまり進行しないと考えられることから、*o*-トルイジンの二量化反応が優位になっていると考えられる。温度による違いを見ると、*o*-トルイジンの見かけの反応速度 (R_1 、 R_3 、二量化反応) は温度によって 1 桁程度しか差がないのに対し、*o*-アミノベンズアルデヒドの見かけの減少速度 (R_2 、二量化反応) およびアニリンの生成反応速度 (R_2 、 R_3) は、温度による差が大きいことが分かり、*o*-アミノベンズアルデヒドの減少反応およびアニリンの生成反応は、温度による影響を受けやすいと考えられる。

3.3.3 気相熱分解反応との比較

回分式反応装置を用いて、 500°C の温度条件で気相熱分解反応を行い、超臨界水反応に寄与する水の効果を実験的に検討した。*o*-トルイジンの転化率を超臨界水反応と比較した図を Fig 3.31 に示す。転化率は超臨界水反応と比較してあまり変化がなく、反応時間 12~57 分の間で *o*-トルイジンの反応が進行していないことが分かる。ただし、反応後試料は黄色に呈色していたため、重合体などが生成している可能性があることが分かった。

炭素収率の変化を超臨界水反応と比較した図を Fig 3.32 に、気相熱分解反応における液相の炭素収支を Fig 3.33 に示す。気相熱分解反応においても、超臨界反応と同様に、アニリンが主要な生成物として確認できたが、生成量は TOC に対して 1 %程度と非常に低く、超臨界水反応 (Fig 3.24) と比較してもかなり低いことが分かった。しかし、*o*-アミノベンズアルデヒドはほとんど生成していなかった。このことから、超臨界水中でのアニリンや *o*-アミノベンズアルデヒドの生成反応は、単純な熱分解反応でないと考えられる。また、*o*-トルイジンの転化率はほとんど変化がなかったのに対し、炭素収支における未知物質の割合は減少し、それに伴って炭素収率も減少していることから、気相中では気体または水に不溶な物質が生成する反応が、*o*-トルイジンの分解反応よりも優位に進行すると考えられる。既往研究で、超臨界水中では気相熱分解反応と比較して重合反応を抑えられることが報告されており^{[50][37]}、炭素収率で差が見られたことに

については、超臨界水反応において *o*-トルイジンの重合反応が抑制されることを表していると考えられる。

以上のことから、*o*-トルイジンの超臨界水反応の反応経路は、*o*-アミノベンズアルデヒドとアニリンの生成反応が中心となり、*o*-トルイジンや *o*-アミノベンズアルデヒドが二量化するような反応が同時に起きていると推定された。また、気相熱分解反応の検討から、超臨界水中においてアニリンや *o*-アミノベンズアルデヒドが生成する反応は単純な熱分解反応による単分子脱離ではなく、超臨界水の存在によって起こる反応であるということが示唆された。

Table 3.1 反応条件

	SCWO	SCW 1	SCW 2
温度	450°C	450°C	450°C
圧力	25 MPa	25 MPa	25 MPa
試料濃度	1.86 mM	1.86 mM	1.86, 9.28 mM
滞留時間	6.2~31.2 sec	6.2~15.6 sec	6.2~90.4 sec
酸化剤	30 wt% 過酸化水素水	なし	なし
He 曝気	なし	なし	あり

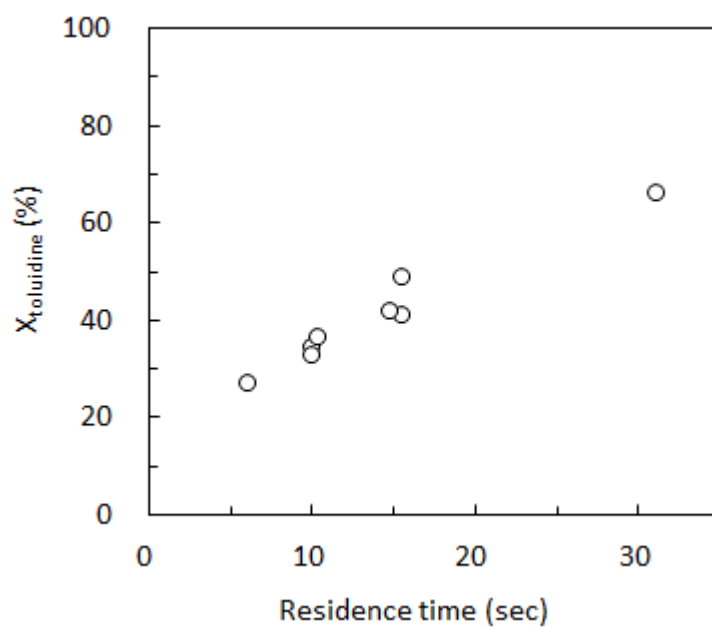


Fig 3.1 o-トルイジンの転化率
(450°C、25 MPa、酸化剤あり)

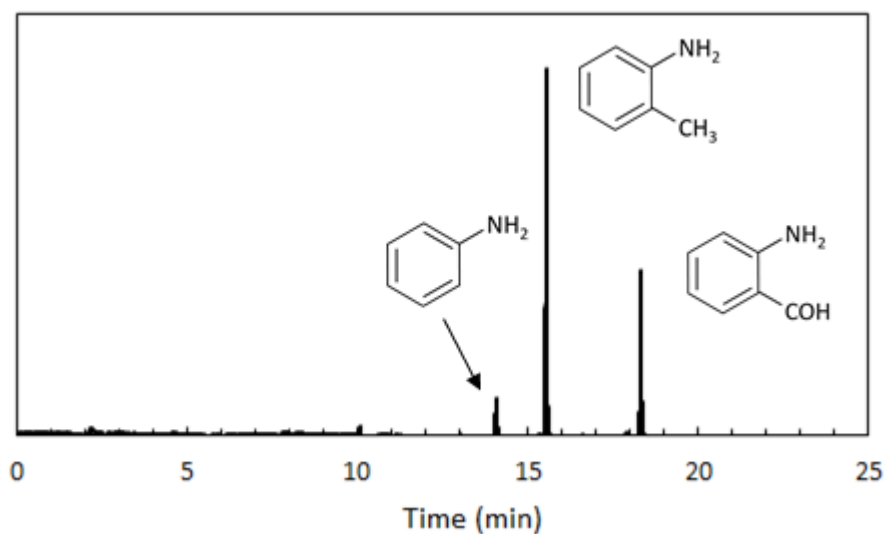


Fig 3.2 GC-FID クロマトグラム
(31.2 秒反応後試料 / 450°C、25 MPa、酸化剤あり)

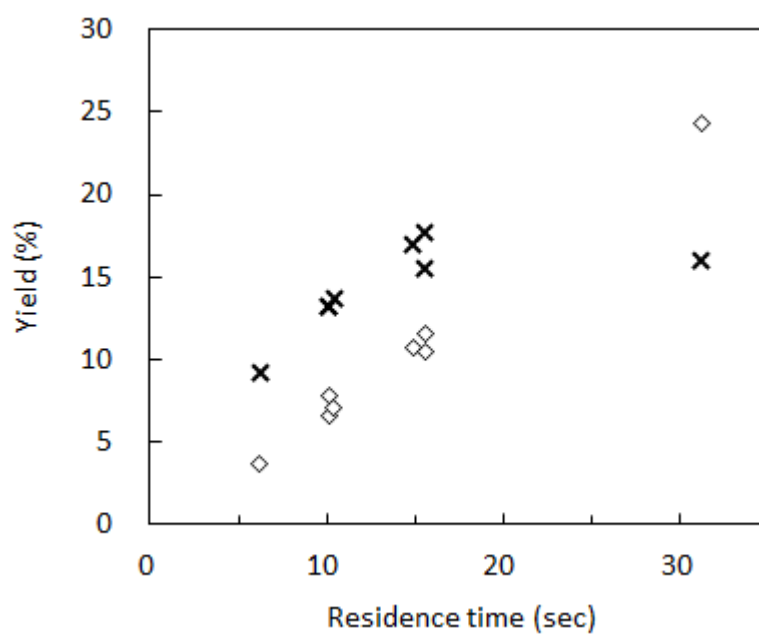


Fig 3.3 生成物の収率
◇: アニリン、×: *o*-アミノベンズアルデヒド
(450°C、25 MPa、酸化剤あり)

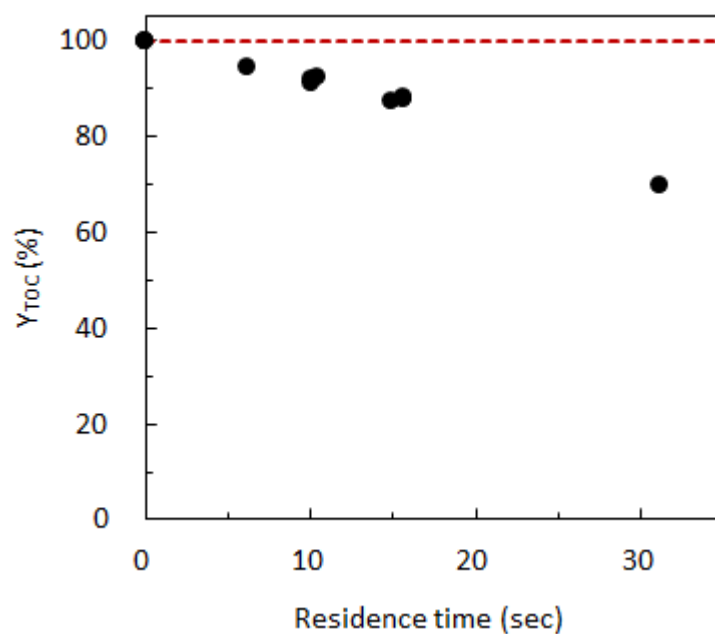


Fig 3.4 炭素収率の変化
(450°C、25 MPa、酸化剤あり)
※赤点線は 100%を示している

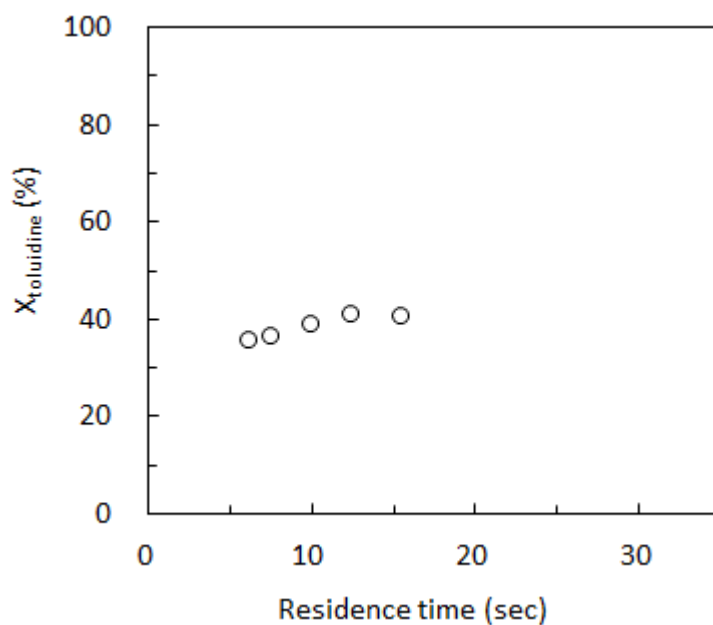


Fig 3.5 o-トルイジンの転化率
(450°C、25 MPa、酸化剤なし)

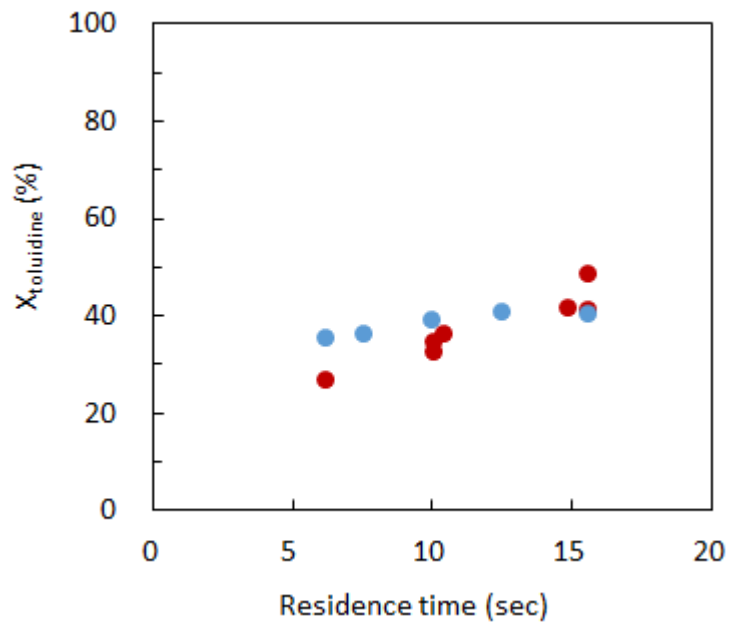


Fig 3.6 o-トルイジン転化率の比較
 ●: SCWO、●: SCW 1

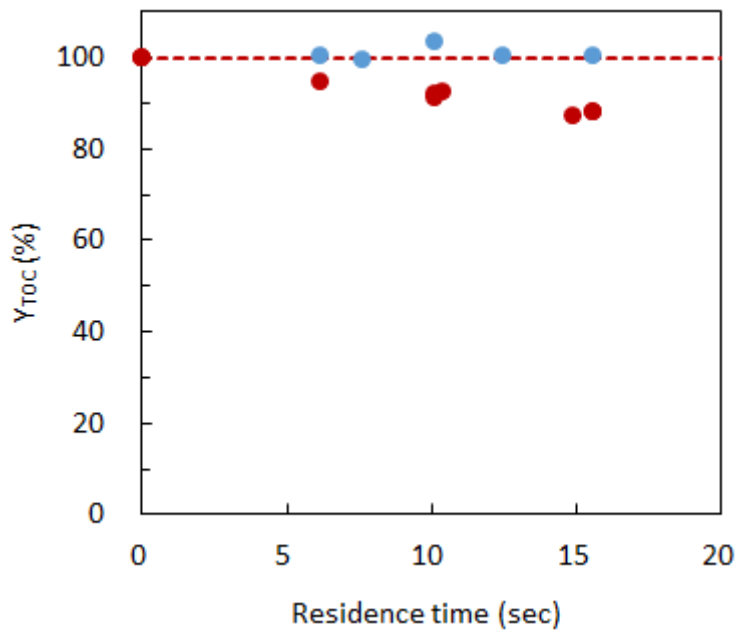


Fig 3.7 炭素収率の比較
 ●: SCWO、●: SCW 1

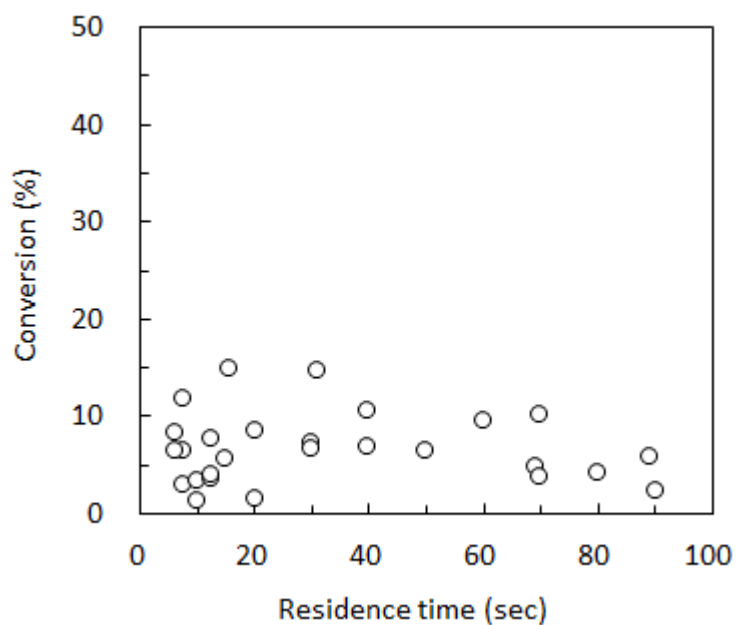


Fig 3.8 *o*-トルイジンの転化率
(450°C、25 MPa、酸化剤なし、He 曝気)

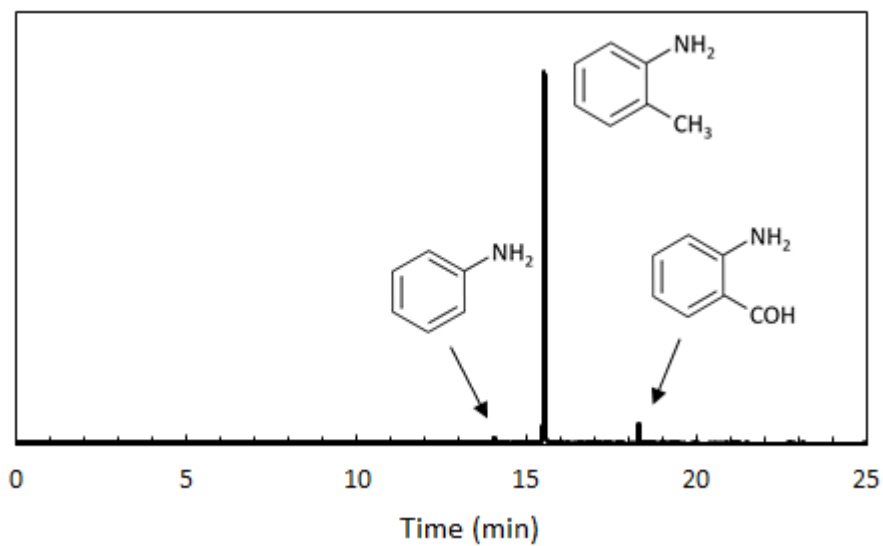
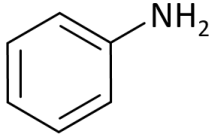
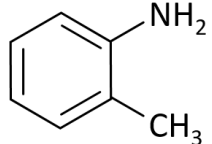
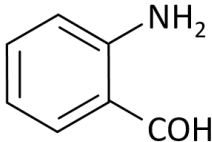
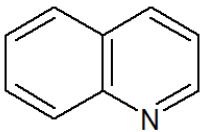
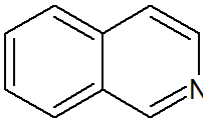


Fig 3.9 GC-FID クロマトグラム
(89.2 秒反応後試料 / 450°C、25 MPa、酸化剤なし、He 曝気)

Table 3.2 液相に含まれる物質一覧
(450°C、25 MPa、酸化剤なし、He 曝気)

#	structure	compound	comments*
1		aniline	GC-MS library
2		o-toluidine	反応物
3		o-aminobenzaldehyde	標準物質から 同定
4		quinoline	GC-MS library
5		isoquinoline	GC-MS library

※ GC-MS library: データベース上の物質と MS スペクトルを比較して一致したものの
標準物質から同定: GC-FID で標準物質のピーク位置と比較して一致したものの

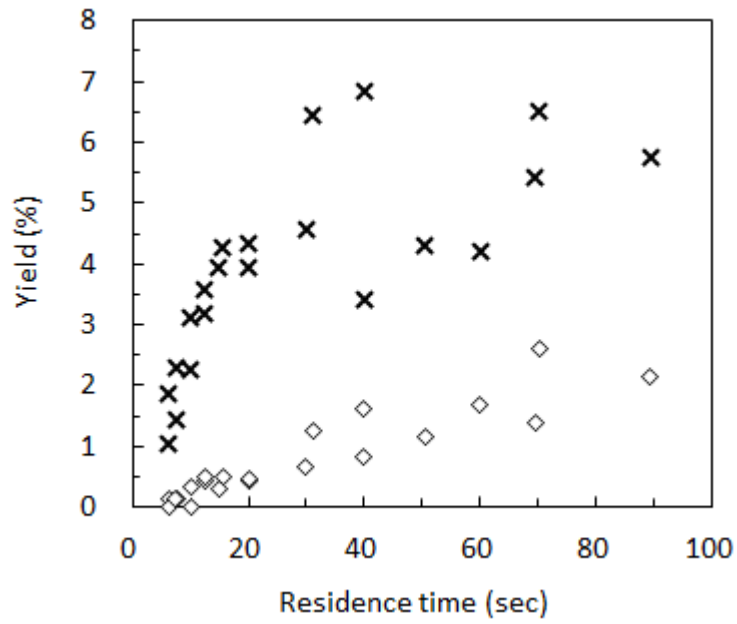


Fig 3.10 生成物の収率

◇: アニリン、×: *o*-アミノベンズアルデヒド
(450°C、25 MPa、酸化剤なし、He 曝気)

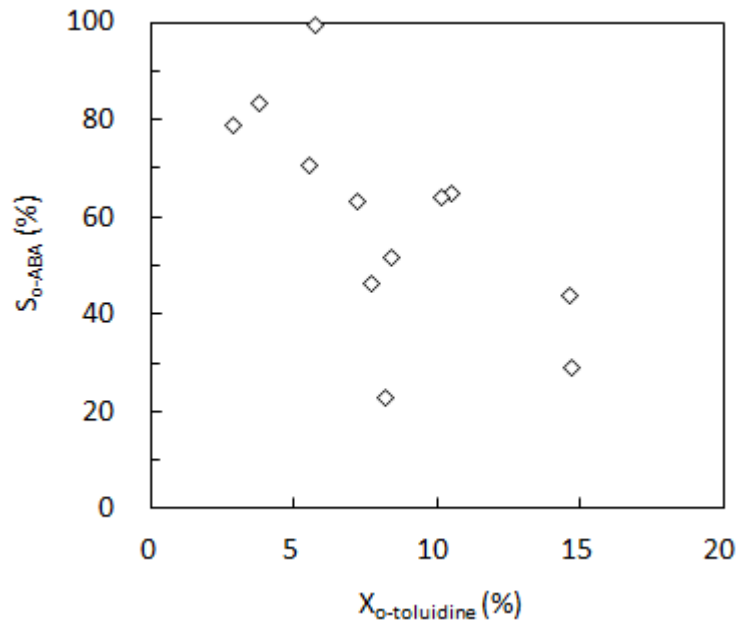


Fig 3.11 *o*-アミノベンズアルデヒドのデルプロット
(450°C、25 MPa、酸化剤なし、He 曝気)

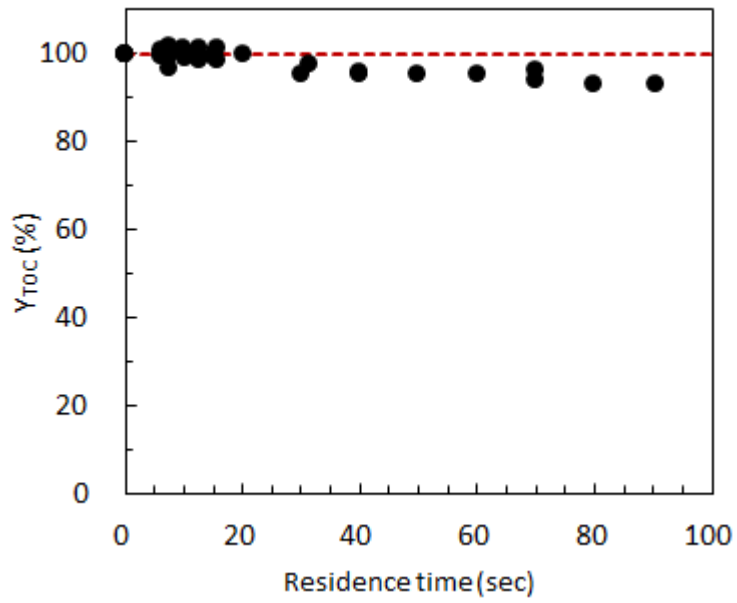


Fig 3.12 炭素収率の変化
(450°C、25 MPa、酸化剤なし、He 曝気)

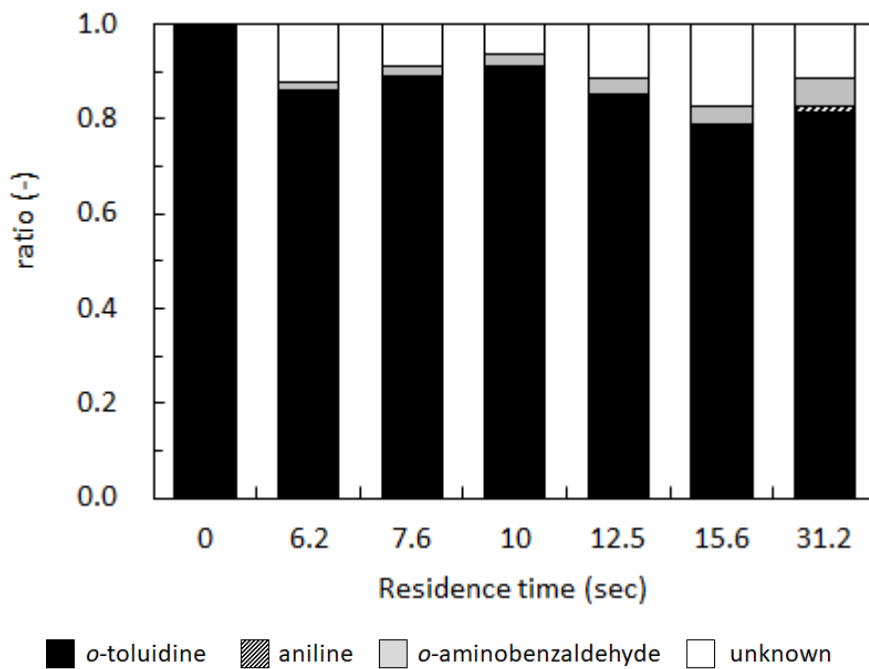


Fig 3.13 液相の炭素収支
(450°C、25 MPa、酸化剤なし、He 曝気)

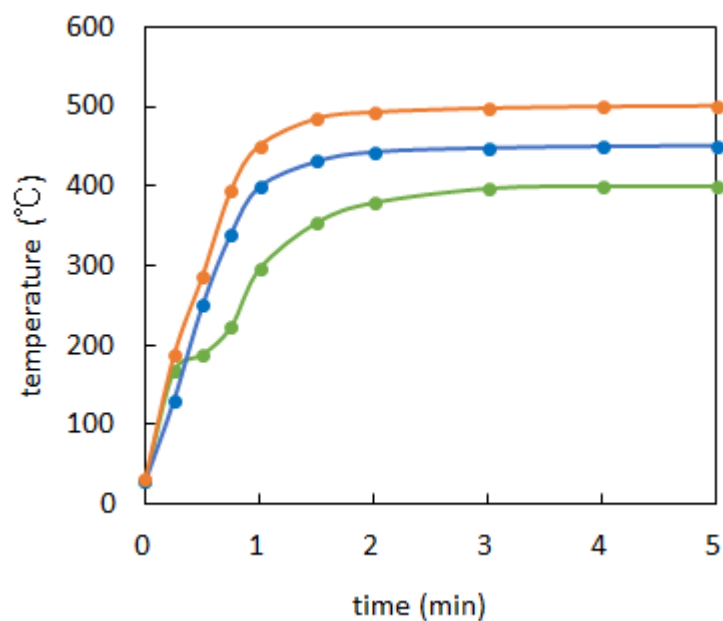


Fig 3.14 反応器内の温度変化

●: 反応器 A 400°C、●: 反応器 B 450°C、●: 反応器 B 500°C

Table 3.3 反応条件

温度	500°C
反応器 (Table 2.1)	B
圧力	25 MPa
試料濃度	18.6 mM
加熱時間	15~60 min
反応時間	12~57 min
酸化剤	なし

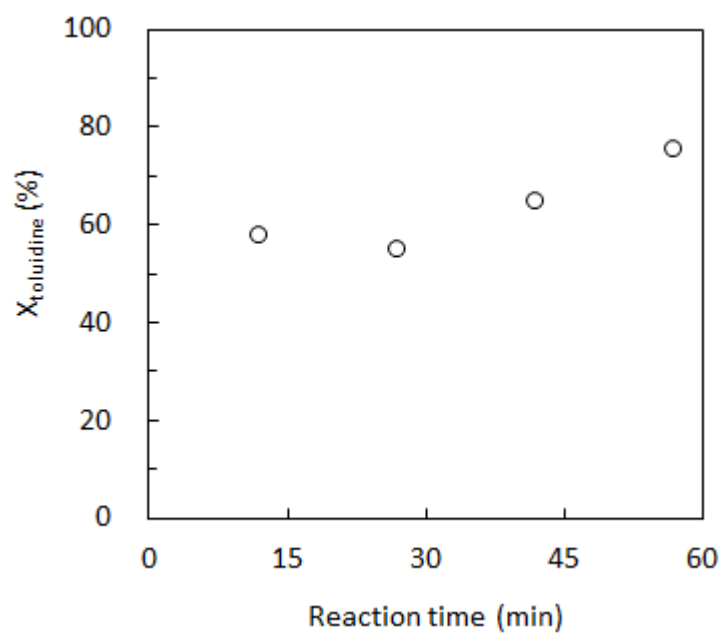


Fig 3.15 o-トルイジンの転化率
(500°C、25 MPa、酸化剤なし)

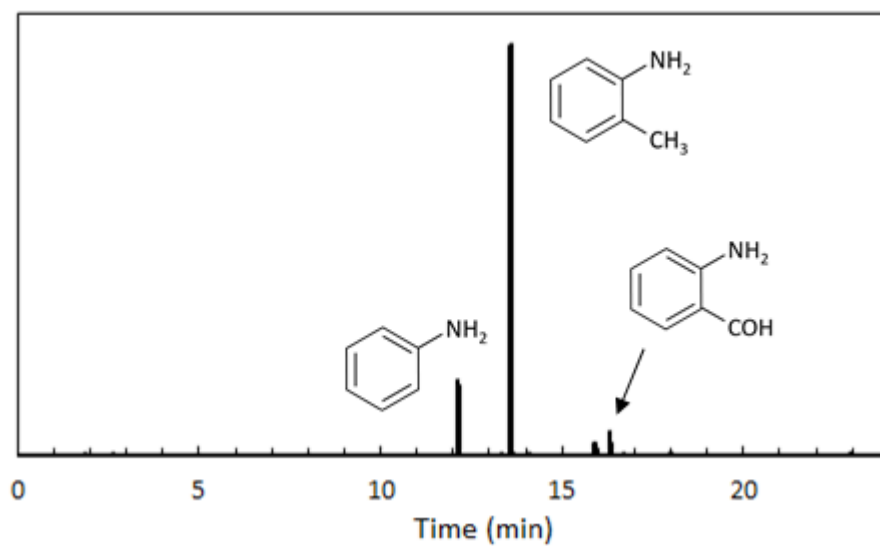


Fig 3.16 GC-FID クロマトグラム
(12 分反応後試料 / 500°C、25 MPa、酸化剤なし)

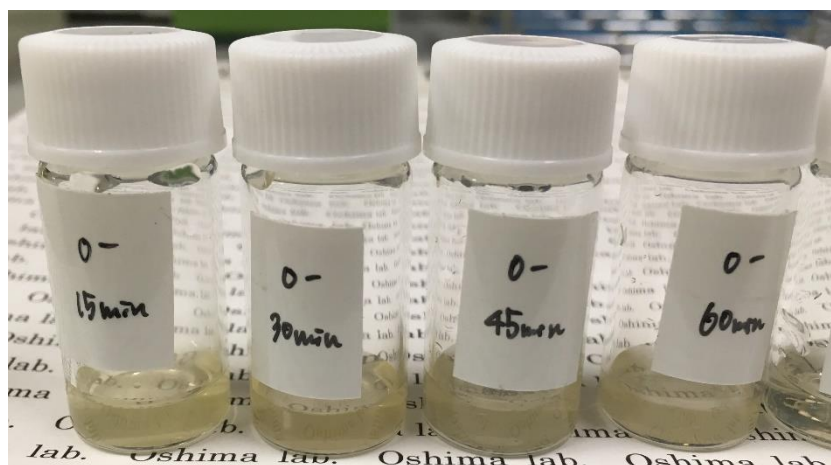


Fig 3.17 反応後試料の写真
反応時間は左から、12分、27分、42分、57分
(500°C、25 MPa、酸化剤なし)

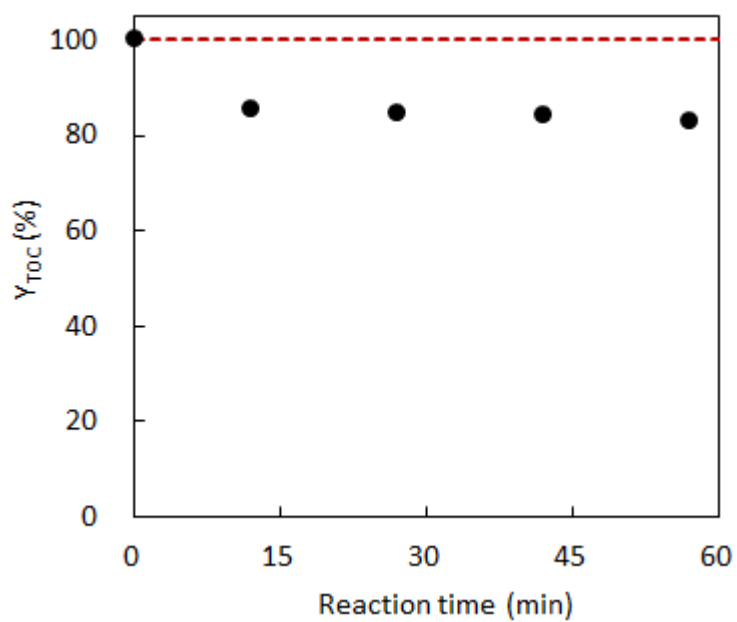


Fig 3.18 液相の炭素収率の変化
(500°C、25 MPa、酸化剤なし)

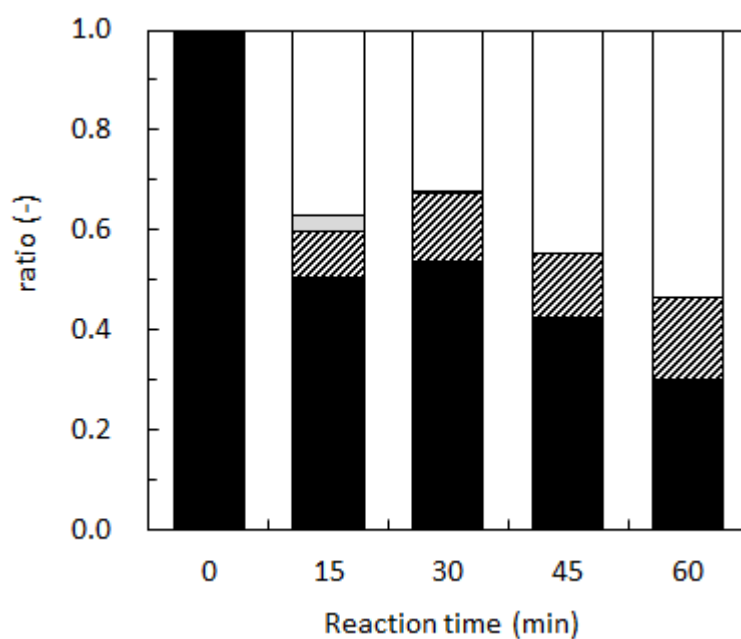


Fig 3.19 液相の炭素収支
(500°C、25 MPa、酸化剤なし)

Table 3.4 反応条件

温度	400°C	450°C	500°C
反応器 (Table 2.1)	A	B	
圧力	25 MPa		
試料濃度	18.6 mM		
加熱時間	15~60 min		
反応時間	12~57 min		
酸化剤	なし		

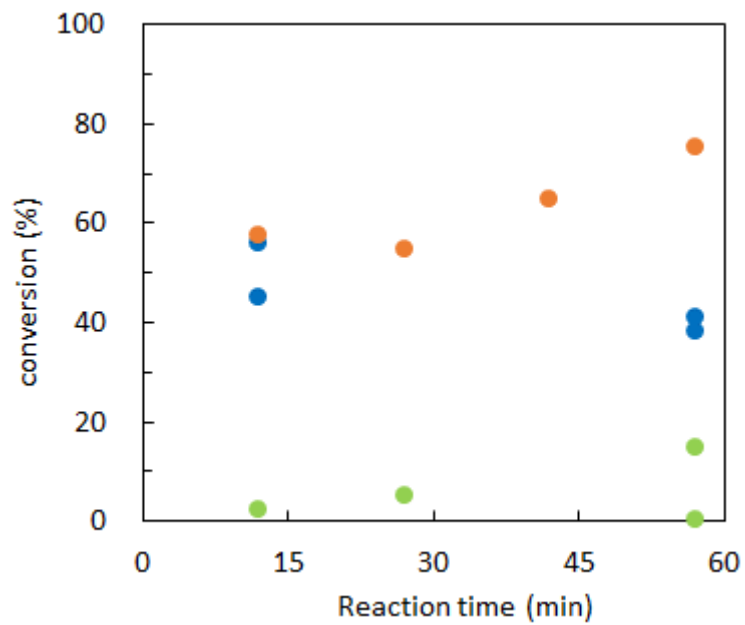


Fig 3.20 *o*-トルイジン転化率の比較

●: 400°C、●: 450°C、●: 500°C

(25 MPa、酸化剤なし)

Table 3.5 *o*-トルイジンの見かけの反応速度定数

温度 (°C)	k (/sec)
400	4.3×10^{-5}
450	1.8×10^{-4}
500	4.4×10^{-4}

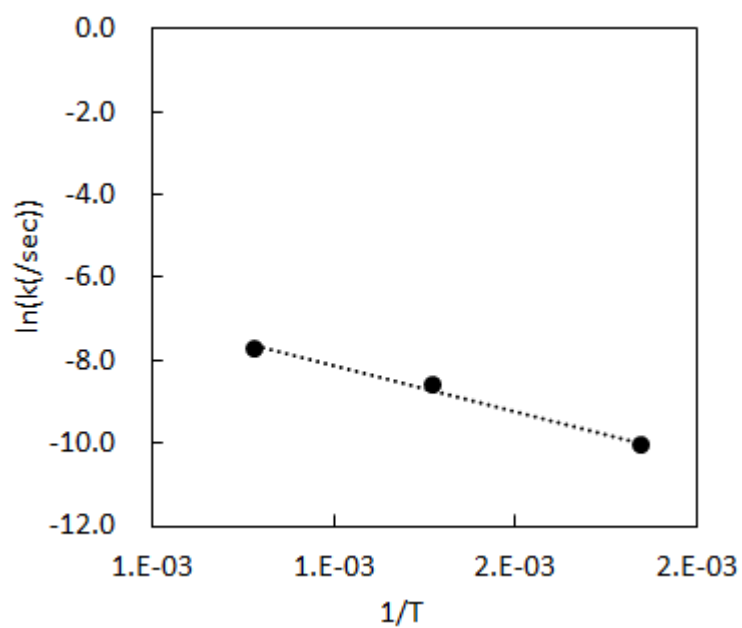


Fig 3.21 アレニウスプロット

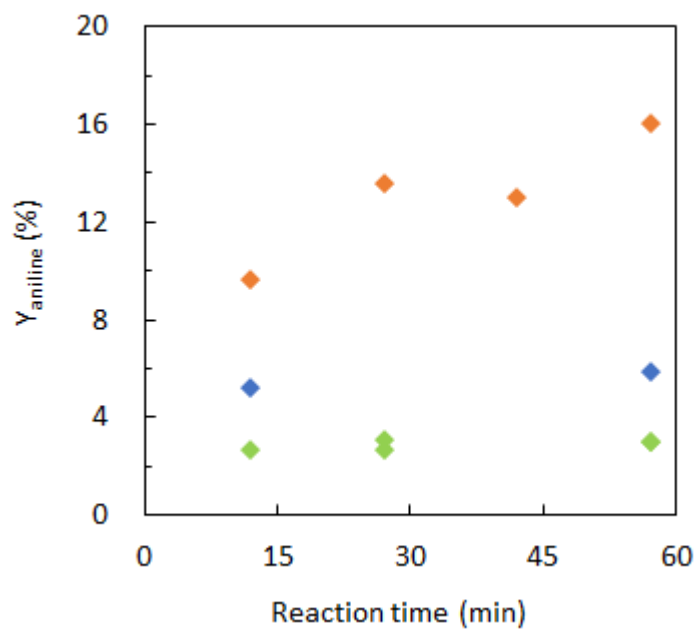


Fig 3.22 アニリンの収率

◆: 400°C、◆: 450°C、◆: 500°C
(25 MPa、酸化剤なし)

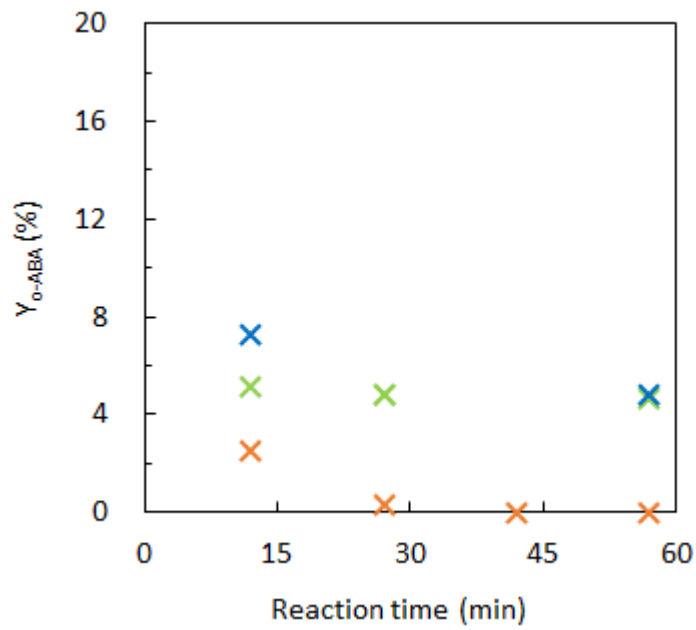


Fig 3.23 *o*-ABA の収率
 ×: 400°C、×: 450°C、×: 500°C
 (25 MPa、酸化剤なし)

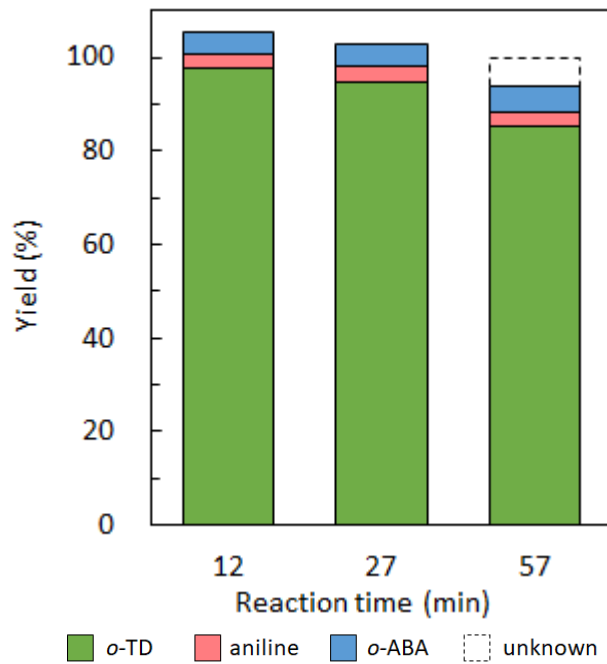


Fig 3.24 収率の和
 (500°C、25 MPa、酸化剤なし)

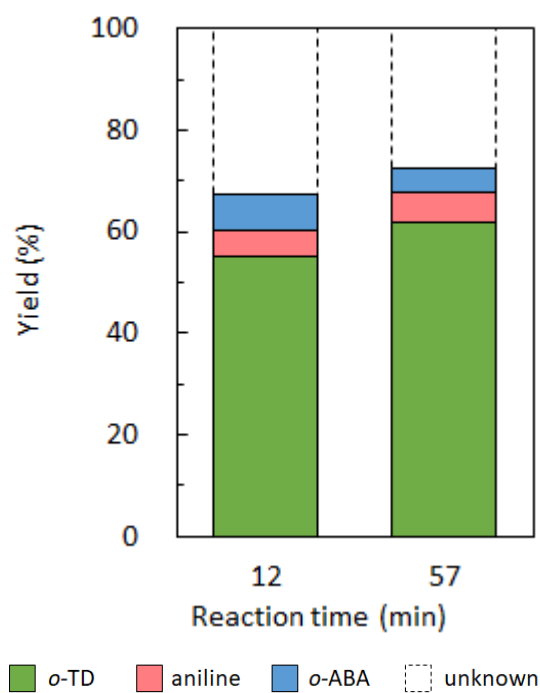


Fig 3.25 収率の和
(450°C、25 MPa、酸化剤なし)

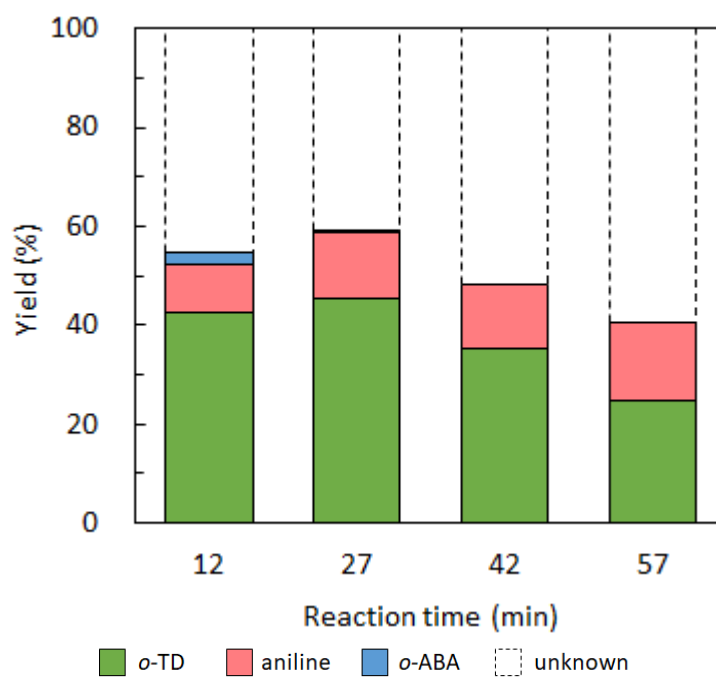


Fig 3.26 収率の和
(500°C、25 MPa、酸化剤なし)

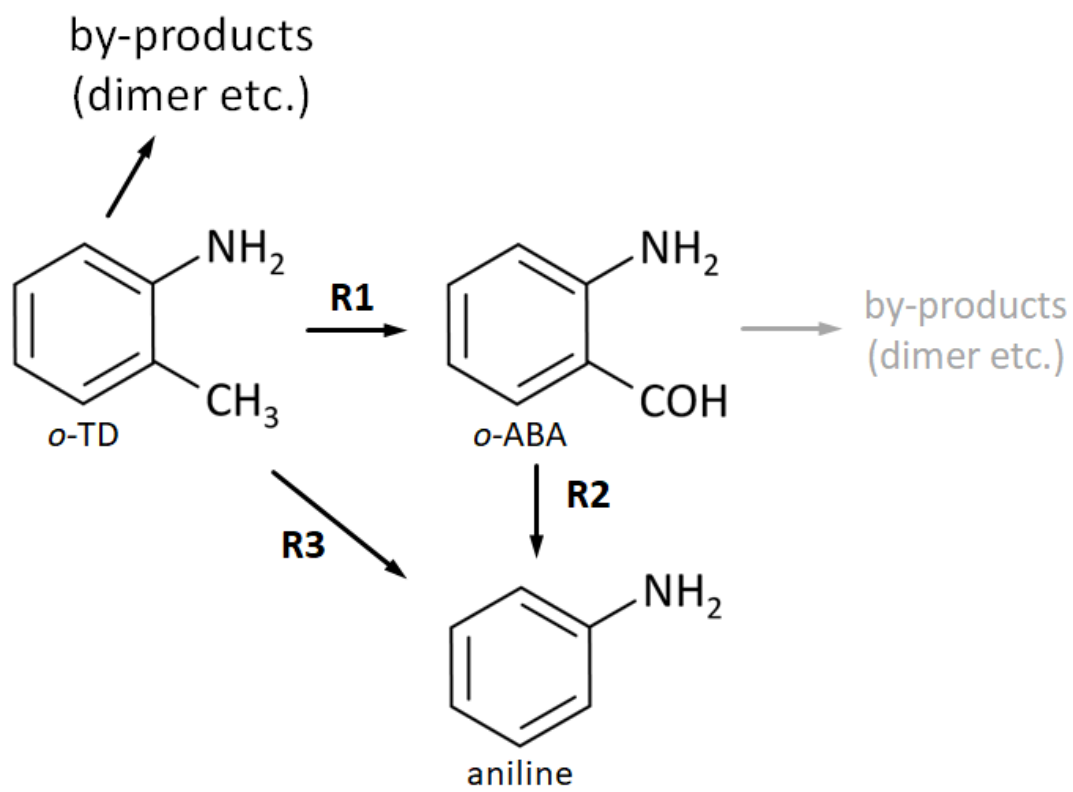


Fig 3.27 推定される反応経路

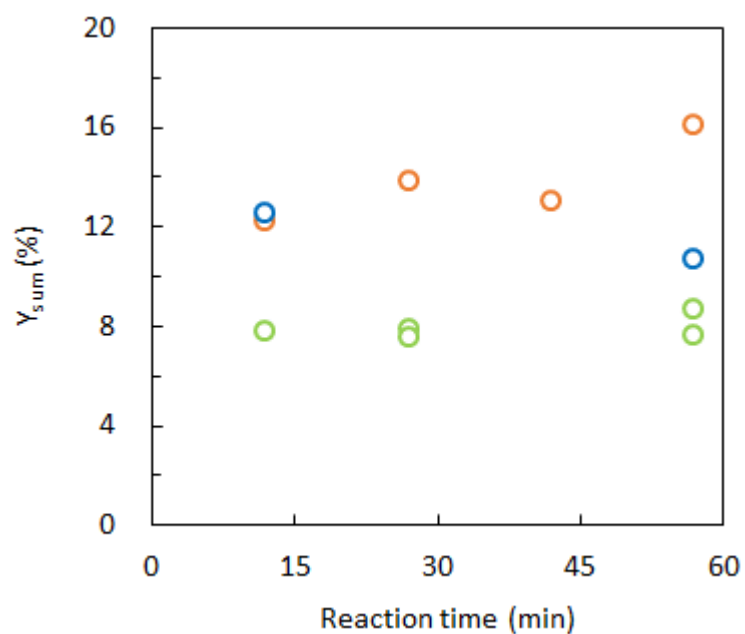


Fig 3.28 生成物の収率の和

○: 400°C、○: 450°C、○: 500°C

(25 MPa、酸化剤なし)

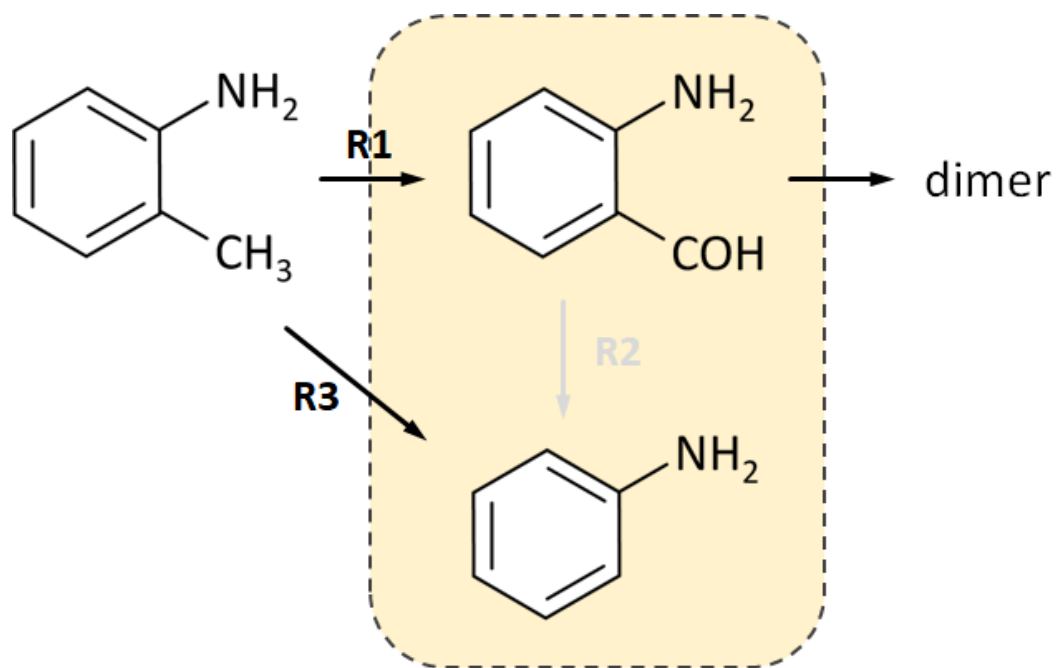


Fig 3.29 生成物収率の和に関わる反応

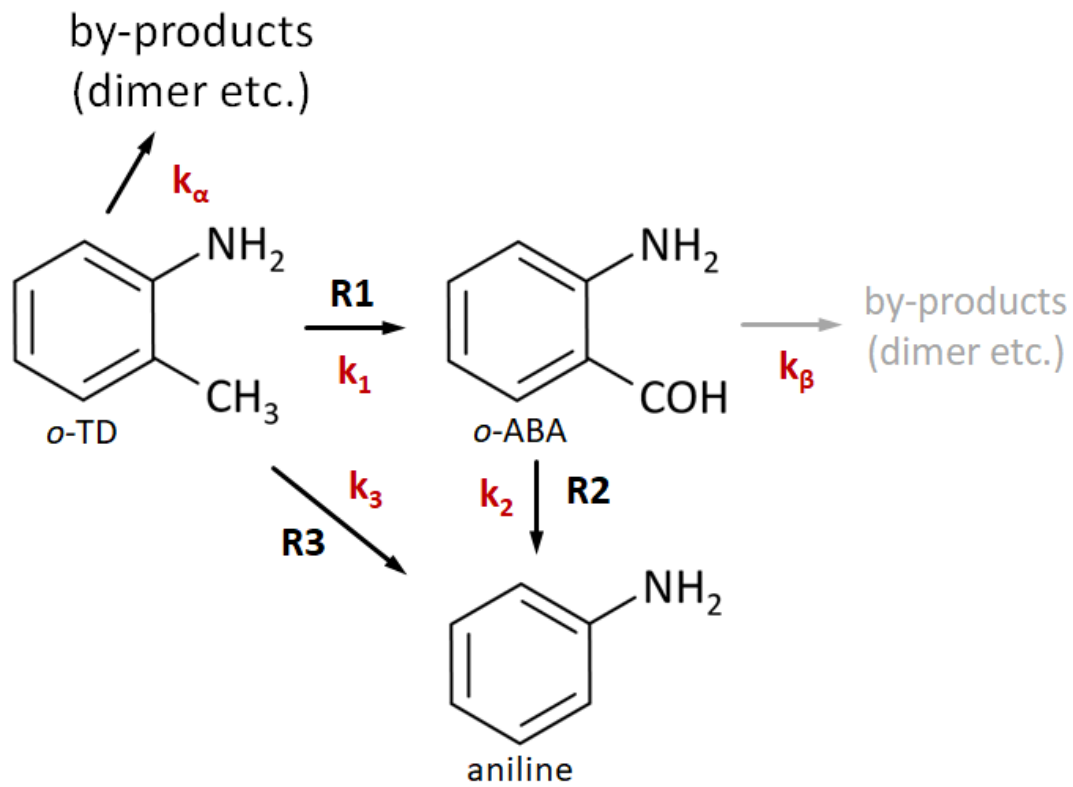


Fig 3.30 反応速度解析を行った反応

※ 赤字で示した文字が各反応の反応速度定数を表している。以下の結果では、この文字で区別して表記する。

Table 3.6 反応初期における反応速度定数

反応	反応速度定数	温度 (°C)	反応速度定数 (/sec)
R1	k1	450	2.4×10^{-3}
			2.0×10^{-4}
R3	k3	450	3.0×10^{-4}

Table 3.7 反応後期における反応速度定数

反応	反応速度定数	温度 (°C)	反応速度定数 (/sec)
R1、R3、二量化反応	$k1+k3+ k\alpha$	400	4.3×10^{-5}
		450	1.8×10^{-4}
		500	4.4×10^{-4}
R2、二量化反応	$k2+ k\beta$	400	3.4×10^{-5}
		450	1.6×10^{-4}
		500	2.5×10^{-3}
R2、R3	$k2+k3$	400	8.7×10^{-7}
		450	2.2×10^{-6}
		500	2.0×10^{-5}

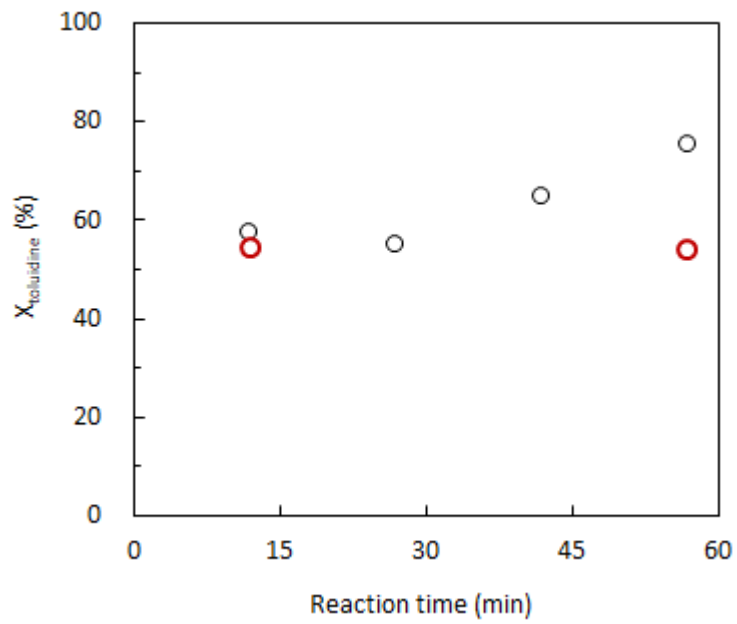


Fig 3.31 *o*-トルイジンの転化率比較
○: 超臨界水 (500°C)、○: 気相熱分解 (500°C)

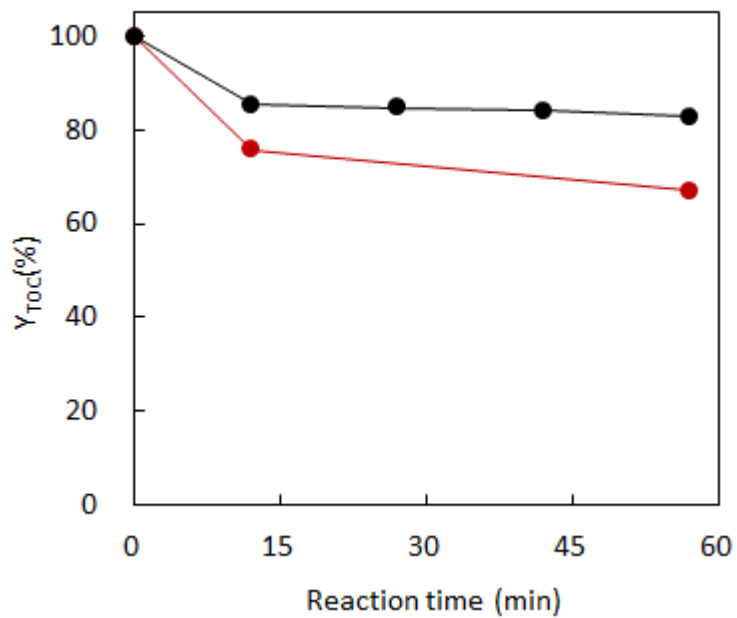
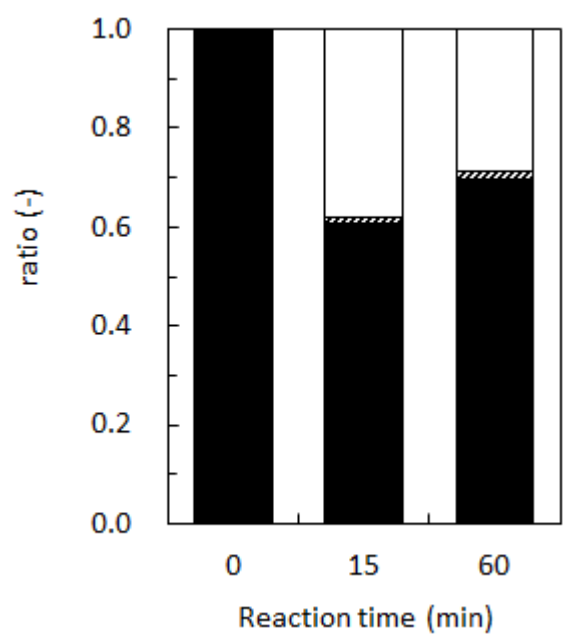


Fig 3.32 液相の炭素収率の変化
●: 超臨界水 (500°C)、●: 気相熱分解 (500°C)



o-toluidine
 aniline
 o-aminobenzaldehyde
 unknown

Fig 3.33 液相の炭素収支
(気相熱分解 500°C)

4. 化学構造による反応への影響

4.1 置換基の位置による反応性の違い

既往研究では、置換基の位置により反応性が異なることが示されている^[30]。トルイジン構造異性体を用いて超臨界水反応を行い、転化率や生成物の分析を通して反応性を比較し、置換基の位置による反応性の違いを考察する。

4.1.1 トルイジン構造異性体の反応

トルイジン構造異性体である、*o*-トルイジン、*m*-トルイジン、*p*-トルイジンを超臨界水中で反応させた。反応条件を Table 4.1 に示す。12~57 分間反応させた時の転化率を Fig 4.1 に示す。*o*-トルイジンが最も転化率が高く、*m*-トルイジンが最も低かった。ただし、*p*-トルイジンはばらつきが大きく、転化率が安定しないことが分かった。

反応後の各異性体の GC-FID クロマトグラムを Fig 4.2 に示す。この分析の結果から、いずれの場合も超臨界水反応でアニリンが生成することが分かった。アニリンの収率を Fig 4.3 に示す。これを見ると、アニリンの収率は、*o*-トルイジン、*p*-トルイジン、*m*-トルイジンの順に高いことが分かった。このことから、アニリンを生成する反応については、*o*-トルイジンが最も反応性が高く、次いで *p*-トルイジン、*m*-トルイジンの順に反応性が高いと言える。

m-トルイジン反応後試料は赤褐色に近い黄色にわずかに呈色しており、また、*p*-トルイジン反応後試料は橙色に近い黄色に呈色していたことから、*o*-トルイジンと同様に二量体が生成することが考えられる。さらに *p*-トルイジン反応後試料は懸濁物を含んでいたため、さらに重合した物質が生成している可能性もある。*p*-トルイジンの反応後試料について、GC-MS を用いて液相部分を分析した結果、インドールや、メチルキノリンといった二員環構造を持つ物質、さらにメチルフェナジンといった三員環構造を持つ物質が生成していることが分かった。検出された生成物の一覧を Table 4.2 に示す。このことから、超臨界水中で *p*-トルイジンは分子間で反応するような不安定な構造となることが考えられ、転化率のばらつきが大きかったことも、この不安定な構造を持つことに起因している可能性があると考えられる。

4.1.2 気相におけるエネルギー比較

量子化学計算ソフト Gaussian を用いて、気相でのラジカル解離エネルギーを計算した。B3LYP/6-31+G(d, p)レベルでの構造最適化計算により求めたトルイジン構造異性体の分子構造を Fig 4.4~4.6 に示す。また、それぞれの位置異性体について、水素原子 (H) がラジカル解離することで生成すると考えられるアミノベンジルラジカル (以降、ABR とする)、およびメチル基 (-CH₃ 基) が脱離することで生成すると考えられるラジカル (以降、AR とする) の構造を Table 4.3 のように考え、Gaussian のインプットファイルを作成し、同様に B3LYP/6-31+G(d, p)レベルで構造最適化計算を行うことで分子構造を求めた。その結果を Fig 4.7~4.12 に示す。

これらの分子構造のエネルギー値から、ラジカル解離に要するエネルギーを計算した。例えば、*o*-トルイジンからのメチルラジカル解離 (C-C 結合解離) であれば、結合が解離して生成する *o*-AR と、解離したメチルラジカル (CH₃·) のエネルギーの総和を求め、そこから反応物である *o*-トルイジンのエネルギーを引くことで、C-C 結合のラジカル解離に要するエネルギーを計算することができる。トルイジン構造異性体の各結合についてラジカル解離に要するエネルギーを計算した結果を、Table 4.4 に示す。このエネルギーから考えると、気相においては *p*-トルイジン、*m*-トルイジン、*o*-トルイジンの順で安定な構造であることが分かり、特に C-C 結合が切断してアニリンが生成する反応については、*o*-トルイジン、*m*-トルイジン、*p*-トルイジンの順で反応性が高いと考えられるが、実験結果とは一致していないことが分かった。

以上のことから、超臨界水中でのアニリンの生成反応に着目したトルイジン構造異性体の反応性を実験的に検討した結果、*o*-位が最も反応性が高く、次いで、*p*-位、*m*-位の順に高いことが分かった。しかしながら、気相でのエネルギー計算の結果、このトルイジン構造異性体の反応性の違いは、C-C 結合のラジカル解離エネルギーとは一致しないことが明らかになった。

4.2 位置異性体の反応性に関わる要素

4.1 ではトルイジン構造異性体の反応性を実験的に明らかにしたが、その反応性の違いが何によるものかを考察した。

4.2.1 置換基効果

構造異性体の反応性に関わる性質として、置換基効果が挙げられる。ベンゼン環のメタおよびパラ置換基の効果を定量化するために置換基定数 (substituent constant) σ という値が定義されており、 σ が正であれば電子求引性を表すのに対し、負であれば電子供与性を表す^[51]。典型的な置換基の σ 値を Table 4.5 に示す。電子求引性を表す置換基は *m*-位に配向性を持ち、逆に電子供与性を示す置換基は、*p*-位に配向性を持つことが知られている。

本研究でモデル物質としたトルイジン構造異性体はアミノ基 ($-\text{NH}_2$ 基) とメチル基 ($-\text{CH}_3$ 基) を持っており、どちらも電子供与性を示す置換基である。実験結果では、アニリンを生成する脱メチル反応について *p*-トルイジンの方が *m*-トルイジンよりも反応性が高くなることが分かったが、これについては、電子供与性置換基であるアミノ基が持つ置換基効果が、*m*-位よりも *p*-位の方が大きいことが寄与している可能性があると考えられる。しかしながら、*o*-トルイジンが最も反応性が高くなったことについては、置換基効果だけでは説明できない。

4.2.2 溶媒和によるエネルギー変化

超臨界水反応においては、溶媒である超臨界水の溶媒効果により物質の自由エネルギーが変化し、反応に影響を及ぼす可能性がある。そこで、量子化学計算ソフト Gaussian を用いて、IEFPCM 法により超臨界水の溶媒効果を考慮し、アニリンの生成反応についてエネルギー計算を行い、反応性を検討した。

B3LYP/6-31+G(d, p) レベルでの構造最適化計算により求めたトルイジン構造異性体の分子構造を Fig 4.13~4.15 に示す。また、それぞれの位置異性体の AR について、4.1.2 の場合と同様に B3LYP/6-31+G(d, p) レベルで構造最適化計算を行うことで分子構造を求めた。その結果を Fig 4.16~4.18 に示す。さらに、これらの分子構造のエネルギー値から、トルイジン構造異性体の各結合についてメチル基のラジカル解離に要する

エネルギーを計算した結果を、Table 4.6 に示す。この結果から、超臨界水中では気相の場合 (Table 4.4) と比較してラジカル解離に要するエネルギーが変化することが明らかになった。構造異性体で比較すると、超臨界水中では *p*-トルイジン、*o*-トルイジン、*m*-トルイジンの順で反応性が高いと考えられる。しかしながら、この結果は 4.1.1 で示した実験結果とは一致しておらず、溶媒和によるエネルギー変化が直接的に反応性に寄与している可能性は低いと考えられる。

4.2.3 超臨界水中での構造変化

4.2.2 で溶媒効果を考慮し、超臨界水中での各構造異性体の安定構造を検討した (Fig 4.13~4.16)。気相の場合 (Fig 4.4~4.6) と比較すると、*o*-トルイジンや *m*-トルイジンでは、アミノ基部分の構造が変化していることが分かる。*o*-トルイジンを例に説明すると、分子に対して左右方向を *x* 軸、奥行方向を *y* 軸、高さ方向を *z* 軸とした場合、Fig 4.4 の気相における構造ではアミノ基の水素原子が *yz* 平面の方向に位置するのに対し、Fig 4.13 の誘電場における構造ではアミノ基の水素原子が *xy* 平面のあたりに位置することが分かる。構造変化の原因は不明だが、こうした構造変化により分子内の電荷の偏りが増え、反応性に何らかの影響を与える可能性が考えられる。

4.2.4 水分子との相互作用

高温高圧水中では、水分子同士の水素結合が弱まることで水分子単体の可動性が上昇し、溶質分子の周りに集まることで、活性複合体への衝突が増えると言われており、活性複合体の中で水分子は触媒として働き、活性化エネルギーの変化を起こすことや、通常の水の中では進行しない反応を進行させることが知られている^[52]。水密度が小さく、水分子の自由度が高い超臨界水中において、水分子がトルイジンの周囲に集まり、こうした作用によって反応性を高めると考えられる。

ここまでは Gaussian による計算結果を基に考察を行ったが、特に IEFPCM 法では、誘電場を仮定することで超臨界水の溶媒効果を考慮することは可能である一方で、超臨界水中に存在する水分子の影響は考慮できていない。実験的検討において *o*-位置換体の反応性が高くなったことについて、既往研究で報告されているフェノール類と反応性が類似していることから、1つの仮説として、水分子との水素結合の形成が関わっている可能性が考えられる。フェノール類が持つヒドロキシ基 (-OH) とトルイジンが持つアミノ基はともに電子供与性を表す置換基であり、水素結合を形成する性質を持っている。

一般的に、アミンは水分子のヒドロキシ基 (-OH 基) と水素結合 (O-H...N) を形成でき、また、第一級および第二級アミンの N-H は水分子内の酸素原子と水素結合 (N-H...O) を形成できることが知られている^[53]。水素結合が反応に関わることは実際に報告されており、高温の水中でのニトロアニリンの反応を検討した例^[54]では、ニトロアニリンの分解反応について、水分子との水素結合の形成や、それによる水分子から反応サイトへの分子間の水素転位を含む反応経路が示されている。第一級アミンに分類されるトルイジンも同様の性質を示すことが考えられ、超臨界水中でアミノ基のまわりに集まった溶媒の水分子と水素結合を形成すると考えられる。特に *o*-位のメチル基はアミノ基に隣接していることから、その水素結合の影響を受けやすく、反応性が高くなると考えられる。ただし、メチル基は水分子と水素結合を形成しないため、ニトロアニリンでの検討例^[54]であるような、分子内で水分子と環構造を作るような反応は起きないと考えられる。

水分子がトルイジンのアミノ基に近づき、水素結合を生成する機構に関して、水素結合は原子の電気的性質が関わって起きていると言われており^[55]、アミノ基部分が電気的に分極しているため、同じく分極している水分子と電気的に引き合い、窒素原子と水素結合を作る機構が考えられる。これについて、Gaussian のエネルギー計算より求められた分子内の電子の偏りを示す部分電荷 (Fig 4.19~21) を見ると、トルイジン異性体のアミノ基部分は、窒素原子が負に帯電しており、水素原子が正に帯電していることが分かる。水分子は分極して酸素原子が負に、水素原子が正に帯電していると考えられるため、アミノ基の水素原子と水分子の酸素原子、もしくは、アミノ基の窒素原子と水分子の水素原子が引き合うことがこの結果からも考えられる。

さらに、*o*-トルイジンの部分電荷は *m*-トルイジン、*p*-トルイジンと比較して偏りが大きく、特にアミノ基に結合しているベンゼン環の炭素原子は負に帯電しており、また、それと合わせてメチル基に結合しているベンゼン環の炭素原子の部分電荷は正に帯電していることが見てとれる。特に反応が起きると考えられるアミノ基やメチル基付近の部分電荷の偏りが大きかったことから、電荷の偏りといった電気的性質が反応性を議論する一因子となることが考えられるが、そうした電荷の偏りが水素結合形成にどう関わるのか、また、どのような反応機構で反応が進行するのかといった詳細については、今後の検討課題である。

以上のことから、置換基の位置による反応性の違いは、置換基効果の影響である程度説明できるが、超臨界水中での構造変化や溶媒の水分子との相互作用が影響している可能性が考えられた。量子化学計算の結果からも、アミノ基の電子の偏りから水分子と電氣的に引き合うと考えられ、水分子とアミノ基との水素結合が隣接する *o*-位での反応に影響を与えている可能性がある。

Table 4.1 反応条件

温度	500°C	
圧力	25 MPa	
試料濃度	<i>o</i> -トルイジン	18.6 mM
	<i>m</i> -トルイジン	18.3 mM
	<i>p</i> -トルイジン	18.7 mM
加熱時間	15~60 min	
反応時間	12~57 min	
酸化剤	なし	

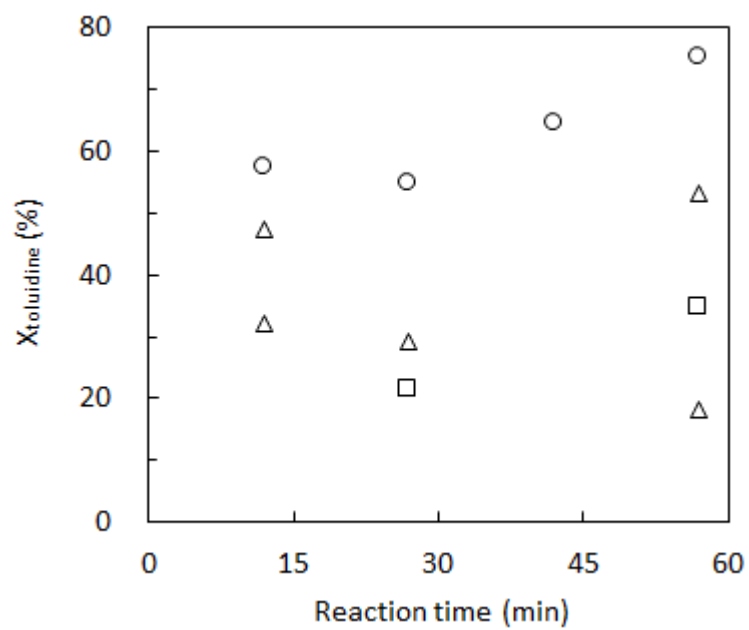


Fig 4.1 トルイジン構造異性体の転化率
 ○: *o*-トルイジン、□: *m*-トルイジン、△: *p*-トルイジン
 (500°C、25 MPa、酸化剤なし)

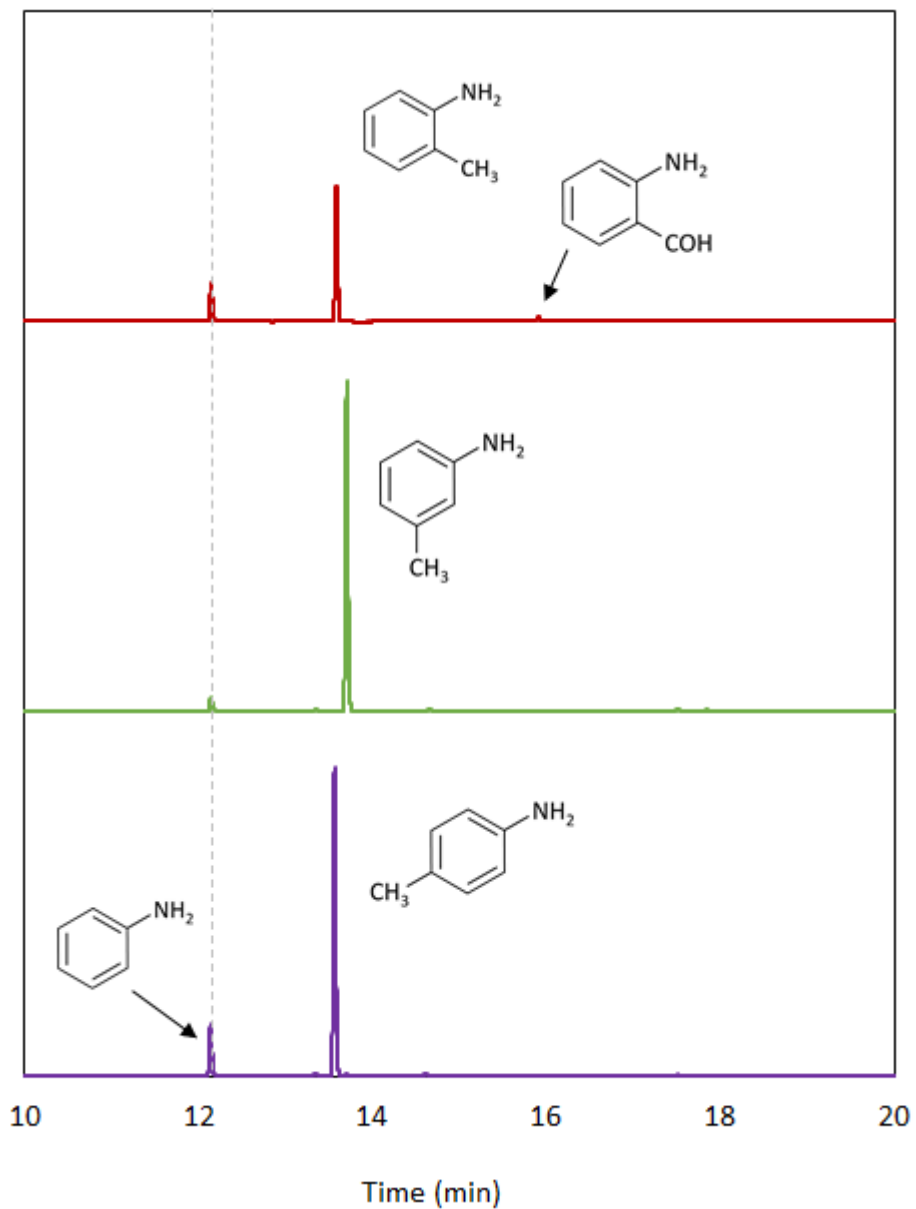


Fig 4.2 GC-FID クロマトグラム
 上から、*o*-トルイジン、*m*-トルイジン、*p*-トルイジン
 (60分反応後試料 / 500°C、25 MPa、酸化剤なし)

※ ピークの出現がなかったため、横軸の Time (min)は一部省略して表記している。
 GC-FID で同定できたのは図中に示す物質のみである。

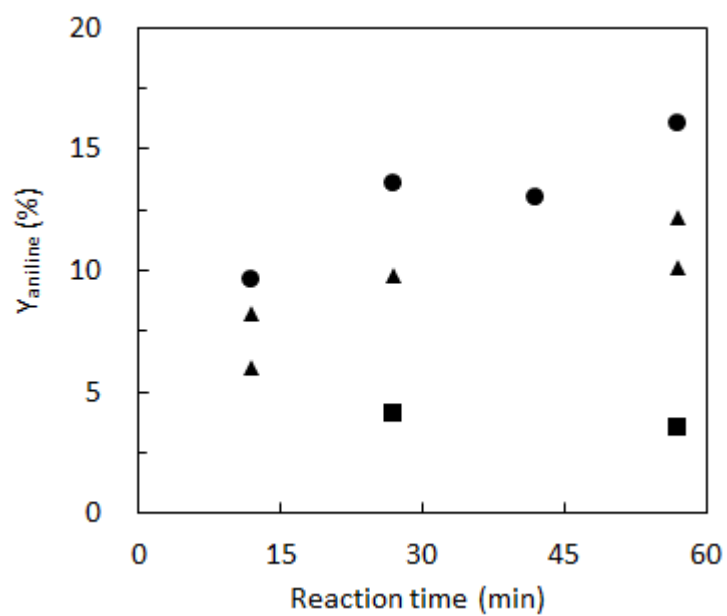
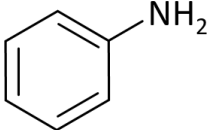
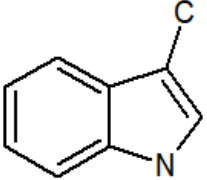
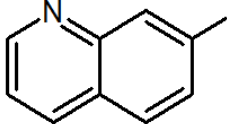
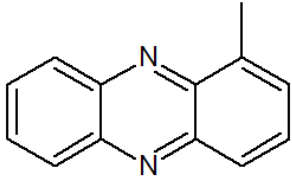
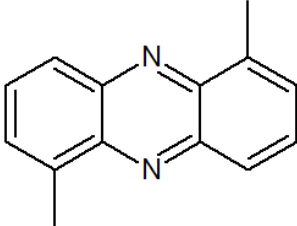
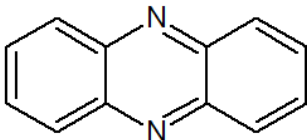


Fig 4.3 アニリンの収率

●: *o*-トルイジン、■: *m*-トルイジン、▲: *p*-トルイジン
(500°C、25 MPa、酸化剤なし)

Table 4.2 GC-MS で検出された生成物
(*p*-トルイジン反応後試料 / 500°C、25 MPa、酸化剤なし)

#	structure	compound	comments*
1		aniline	GC-MS library
2		indole	GC-MS library
3		7-methyl-quinoline	GC-MS library
4		1-methyl-phenazine	GC-MS library
5		1,6-dimethylphenazine	GC-MS library
6		phenazine	GC-MS library

※ GC-MS library: データベース上の物質と MS スペクトルを比較して一致したもの

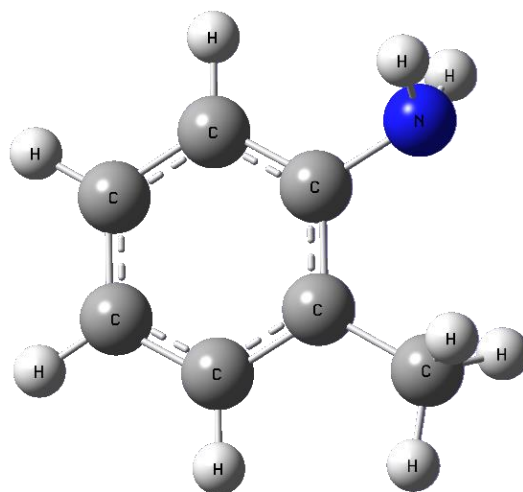


Fig 4.4 *o*-トルイジン構造最適化計算結果 (気相)

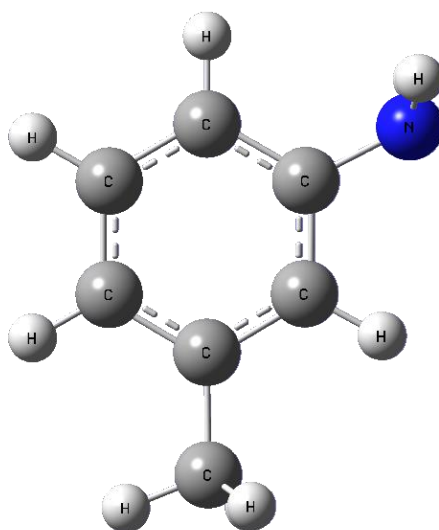


Fig 4.5 *m*-トルイジン構造最適化計算結果 (気相)

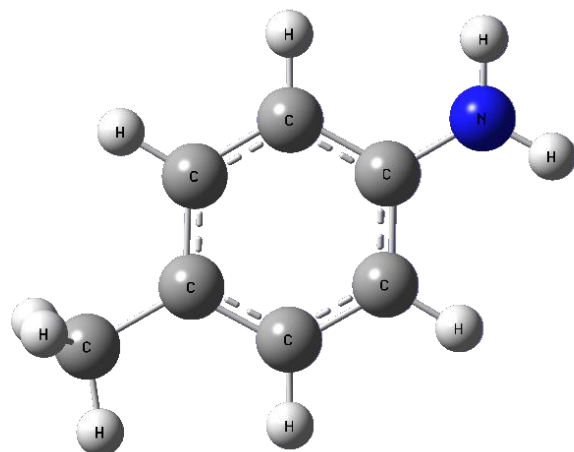
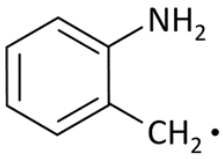
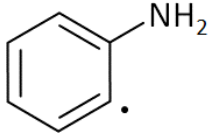
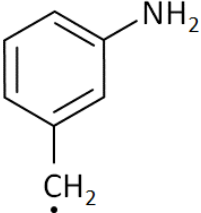
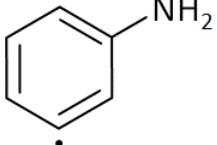
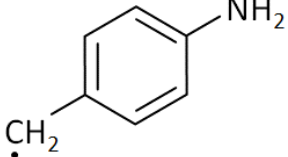
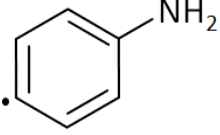


Fig 4.6 *p*-トルイジン構造最適化計算結果 (気相)

Table 4.3 各結合解離によって生成する分子の構造

Reactant	C-H 結合解離	C-C 結合解離
<i>o</i> -toluidine	 <p style="text-align: center;"><i>o</i>-ABR</p>	 <p style="text-align: center;"><i>o</i>-AR</p>
<i>m</i> -toluidine	 <p style="text-align: center;"><i>m</i>-ABR</p>	 <p style="text-align: center;"><i>m</i>-AR</p>
<i>p</i> -toluidine	 <p style="text-align: center;"><i>p</i>-ABR</p>	 <p style="text-align: center;"><i>p</i>-AR</p>

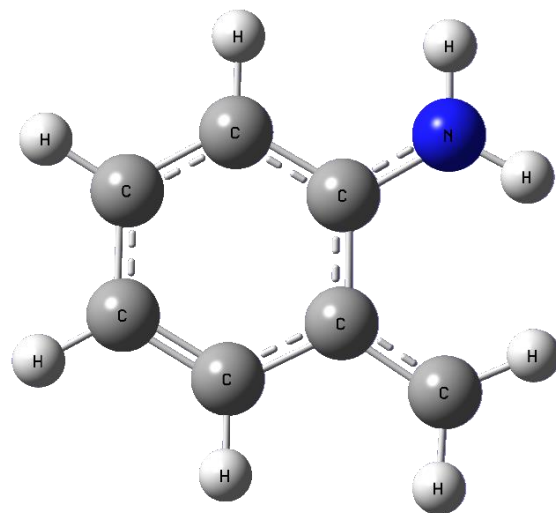


Fig 4.7 *o*-ABR 構造最適化計算結果 (気相)

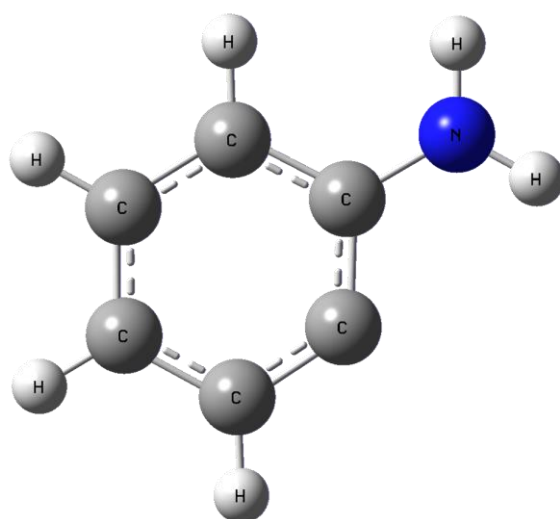


Fig 4.8 *o*-AR 構造最適化計算結果 (気相)

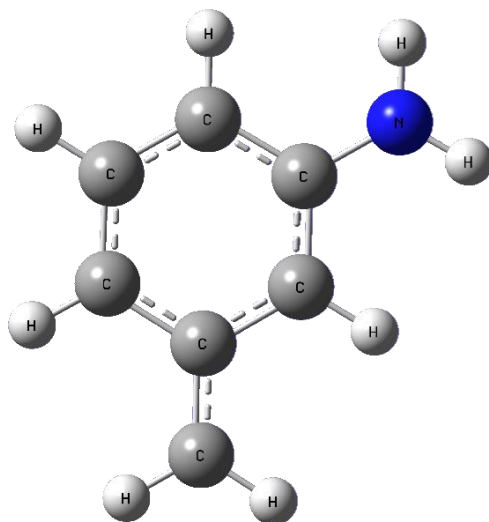


Fig 4.9 *m*-ABR 構造最適化計算結果 (気相)

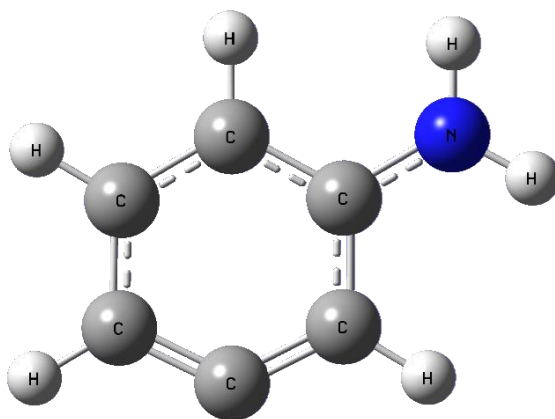


Fig 4.10 *m*-AR 構造最適化計算結果 (気相)

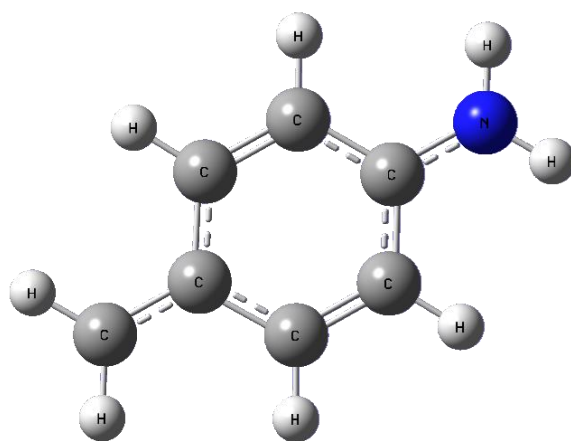


Fig 4.11 *p*-ABR 構造最適化計算結果 (気相)

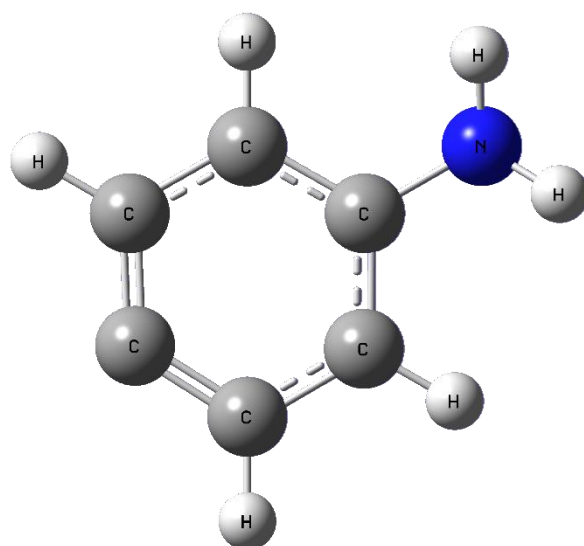
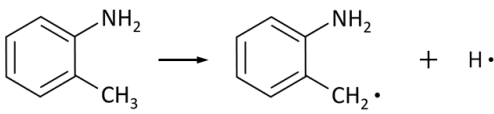
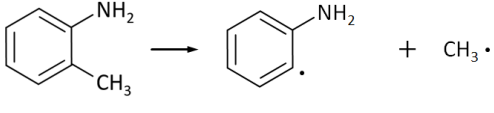
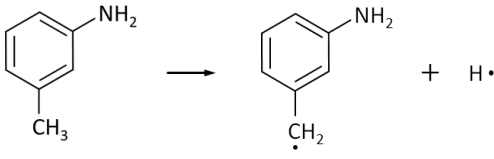
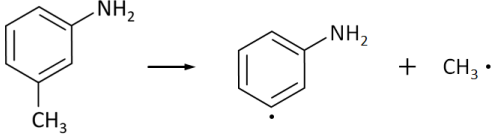
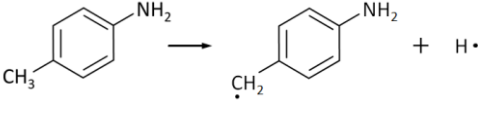
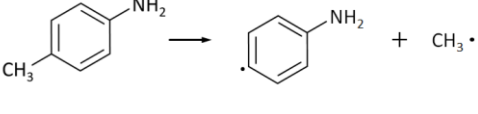


Fig 4.12 *p*-AR 構造最適化計算結果 (気相)

Table 4.4 各結合のラジカル解離に要するエネルギー（気相）

	反応	結合	結合解離エネルギー (kJ/mol)
<i>o</i> -toluidine		C-H	373.52 (285.31 [※])
		C-C	315.98 [※]
<i>m</i> -toluidine		C-H	377.55
		C-C	329.87 [※]
<i>p</i> -toluidine		C-H	388.61
		C-C	333.05 [※]

※ 温度 500°C、圧力 25 MPa の条件下におけるエネルギーを示している。それ以外は温度・圧力による補正を行っていない値である。

Table 4.5 ベンゼン誘導体の置換基定数 [51]

置換基 (X)	σ_m	σ_p	σ_p°	σ_p^+	σ_p^-	$\Delta\bar{\sigma}_R^+$ or $\Delta\bar{\sigma}_R^-$	σ_I
NMe ₂	-0.15	-0.83	-0.43	-1.73		-1.30	0.11
NH ₂	-0.15	-0.66	-0.36	-1.46		-1.1	0.12
NHCOMe	0.12		0.00	-0.5		-0.50	0.26
OH	0.122	-0.37	-0.16	-0.98		-0.82	
OMe	0.115(0.05)	-0.268	-0.100	-0.80		-0.70	0.27
OPh	0.25	-0.32	0.063	-0.53		-0.59	0.38
SMe	0.155	-0.05	0.12	-0.60		-0.72	0.23
Me	-0.069	-0.170	-0.124	-0.311		-0.187	-0.04
Et	-0.070	-0.151	-0.131	-0.295		-0.164	-0.05
<i>i</i> -Pr	-0.080		-0.156	-0.280		-0.135	-0.06
<i>t</i> -Bu	-0.100	-0.197	-0.156	-0.256		-0.100	-0.07
cyclo-C ₃ H ₅	-0.040		-0.10	-0.462		-0.362	
CH=CH ₂	0.08	-0.08	-0.01				0.08
C≡CH	0.20	0.23	0.23	0.180	0.520		0.3
Ph	0.10	0.01	0.039	-0.20		-0.24	0.10
H	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F	0.352	0.06	0.20	-0.07		-0.264	0.50
Cl	0.373	0.227	0.281	0.115		-0.166	0.46
Br	0.391	0.232	0.296	0.150		-0.146	0.44
I	0.352	0.18	0.298	0.135		-0.163	0.39
COOMe	0.36(0.32)		0.46		0.76	0.30	
CONH ₂	0.32		0.38		0.62	0.24	
COMe	0.376(0.30)		0.491		0.850	0.365	0.28
COPh	0.357(0.3)		0.49		0.877	0.387	
CHO	0.415		0.53		1.03	0.47	
CN	0.615		0.670		0.96	0.309	0.56
CF ₃	0.493		0.505, 0.54	0.62	0.686	0.196	0.45
NO ₂	0.710	0.78	0.81	0.67	1.255	0.455	0.65
SO ₂ Me	0.697		0.69		0.99	0.302	0.59
NMe ₃ ⁺ I ⁻	0.88		0.8		0.80	0.05	0.7

()は有機溶媒中の値.

※ σ_m および σ_p の絶対値が大きいほど、強い電子求引性もしくは電子供与性を持つ

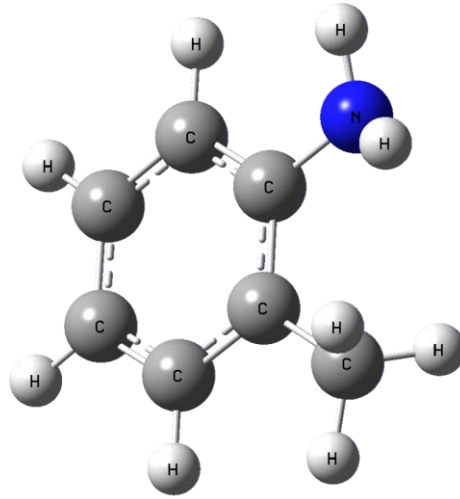


Fig 4.13 *o*-トルイジン構造最適化計算結果 (誘電場)

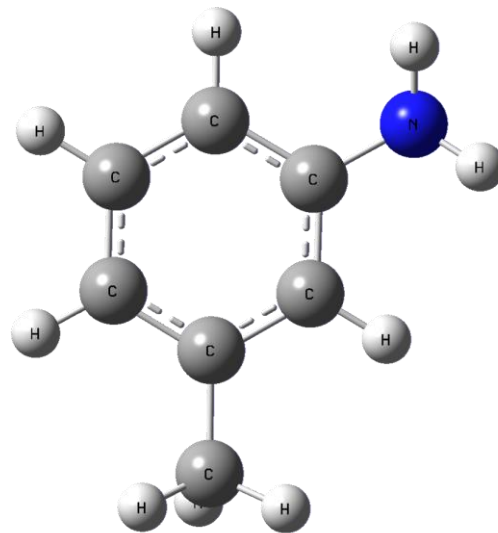


Fig 4.14 *m*-トルイジン構造最適化計算結果 (誘電場)

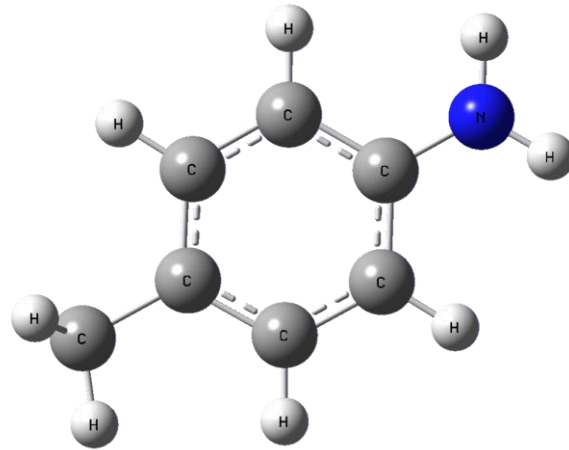


Fig 4.15 *p*-トルイジン構造最適化計算結果 (誘電場)

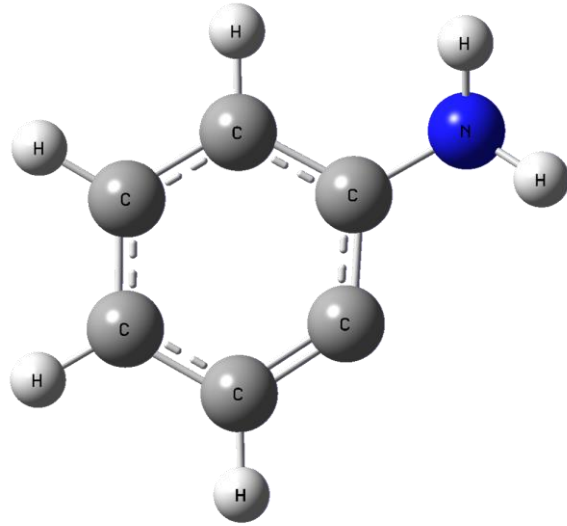


Fig 4.16 *o*-AR 構造最適化計算結果 (誘電場)

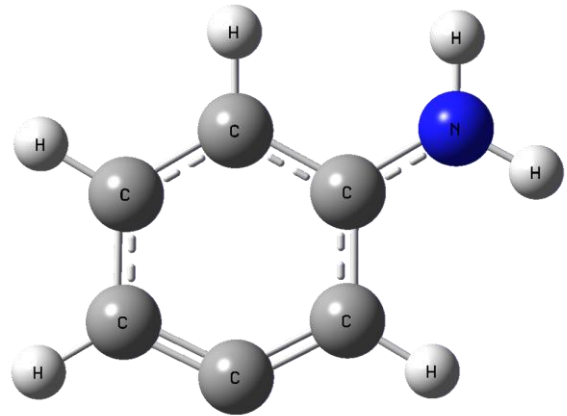


Fig 4.17 *m*-AR 構造最適化計算結果 (誘電場)

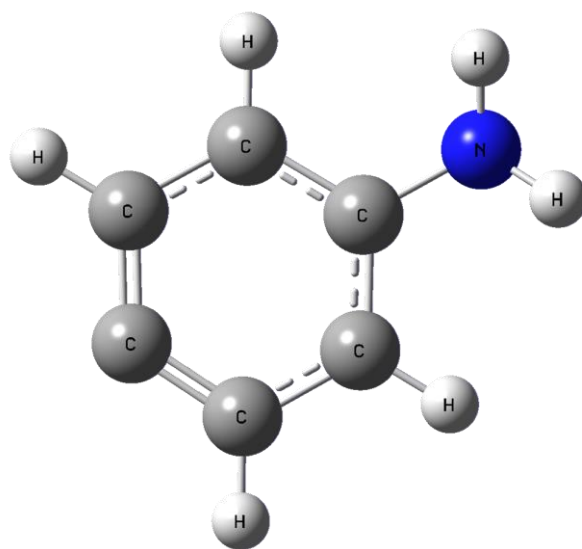


Fig 4.18 *p*-AR 構造最適化計算結果 (誘電場)

Table 4.6 メチルラジカル解離に要するエネルギー (誘電場)

	反応	結合解離 エネルギー (kJ/mol)
<i>o</i> -toluidine		302.33
<i>m</i> -toluidine		315.65
<i>p</i> -toluidine		293.20

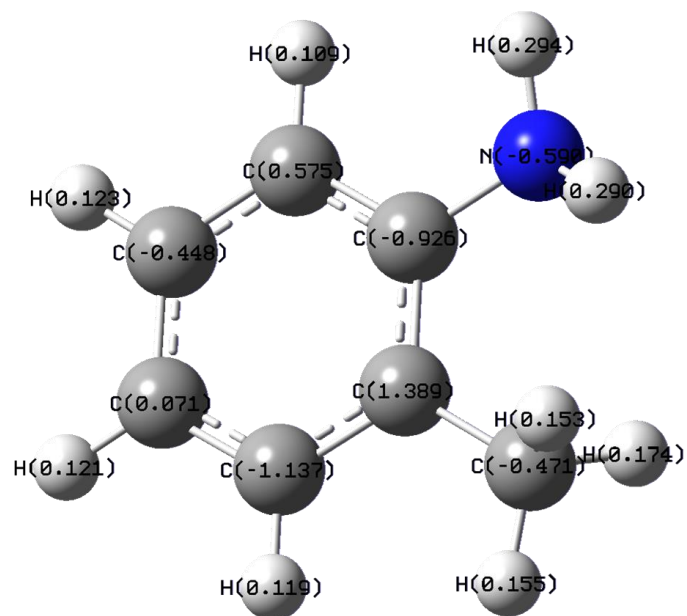


Fig 4.19 *o*-トルイジンの部分電荷（誘電場）※

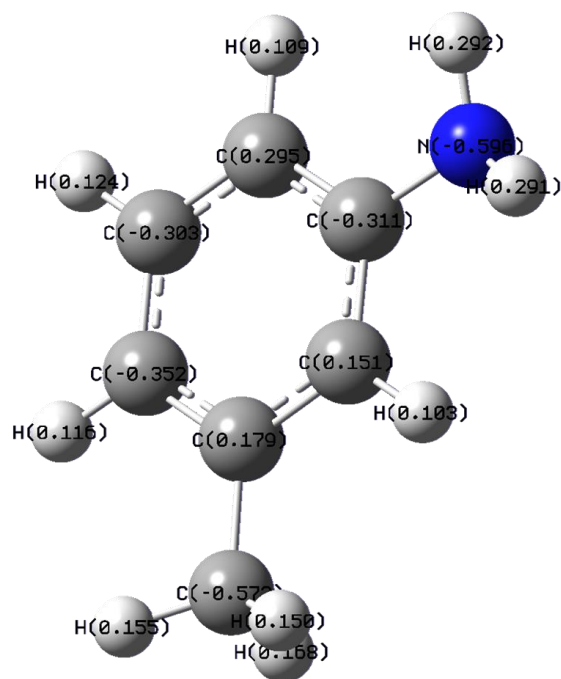


Fig 4.20 *m*-トルイジンの部分電荷（誘電場）※

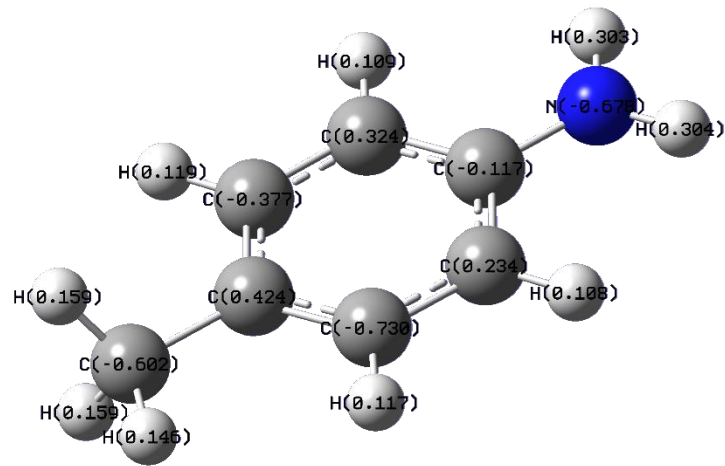


Fig 4.21 *p*-トルイジンの部分電荷（誘電場）※

※ Fig 4.19~4.21 について、原子上に「原子（部分電荷）」として表示している。
また、構造を見やすくするために分子を傾けて表示している。

5. 結言

5.1 総括

本研究は、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、トルイジン構造異性体を用いて検討を行った。結果を以下に記述する。

超臨界水中での反応に寄与する水の効果

・超臨界水中で *o*-トルイジンは反応し、アニリンや *o*-アミノベンズアルデヒドを生成すると同時に、二員環構造を持つ物質を生成することが明らかになった。また、*o*-アミノベンズアルデヒドがアニリンの生成反応に寄与することが推測された。

・分オーダーでの超臨界水反応では、アニリンや *o*-アミノベンズアルデヒドに加えて、反応物であるトルイジンや *o*-アミノベンズアルデヒドが重合したような物質が生成することが明らかになった。

・温度によって *o*-トルイジンの反応性が変化し、温度が高いほど生成物の収率が高くなる傾向であったが、500°Cでは二量化反応が促進されることが示唆された。

・*o*-トルイジンの超臨界水反応について、*o*-アミノベンズアルデヒドとアニリンの生成反応が中心となり、*o*-トルイジンや *o*-アミノベンズアルデヒドの二量化反応が同時に起きている反応経路を推定した。

・超臨界水中においてアニリンや *o*-アミノベンズアルデヒドが生成する反応は単純な熱分解反応による単分子脱離ではなく、超臨界水の存在によって起こる反応であるということが示唆された。

化学構造による反応への影響

・アニリンの生成反応に着目したトルイジン構造異性体の反応性は *o*-トルイジン、*p*-トルイジン、*m*-トルイジンの順に高いことが明らかになった。

- ・気相におけるメチル基のラジカル解離エネルギーからは超臨界水中での反応性の違いを説明できないことが明らかになった。

- ・置換基の位置による反応性の違いは、置換基効果の影響である程度説明できるが、溶媒効果によるエネルギー変化のほか、超臨界水中での構造変化などが影響する可能性がある。

- ・水分子との相互作用として、トルイジンのアミノ基の電子の偏りから水分子と電気的に引き合うことが考えられ、アミノ基に最も隣接する *o*-位のメチル基の反応性に影響する可能性がある。

以上の検討により、*o*-トルイジンの超臨界水中での反応経路を推定し、高温では二量化反応が促進されるといった反応の温度依存性を明らかにした。超臨界水中での反応に寄与する水の効果については、気相熱分解反応で起こる単純な単分子解離とは異なる機構が存在することが示唆された。置換基の位置による超臨界水中での反応性の違いについては、置換基効果といった置換基の位置による影響を受けるが、それだけではなく、アミノ基の周辺に存在する溶媒の水分子との相互作用が反応に関わる可能性が明らかになった。

芳香族炭化水素の位置異性体に着目し、実験的検討に加えて量子化学計算を用いて超臨界水中での反応機構を検討した例はなく、本研究で得られた水の効果および構造異性体の反応性に関する知見は、他の二置換芳香族炭化水素の超臨界水中での反応を検討する場合にも応用可能である。

5.2 今後の展望

本研究での知見をふまえ、今後の展望について以下に記述する。

1. 条件依存性の検討

本研究では *o*-トルイジンについて温度依存性を検討したが、反応に関わる水物性の影響については明確にできていないため、超臨界水の条件依存性についてはさらなる検討の余地がある。構造異性体も含めて温度・圧力条件を変えた実験を行い、速度論的解析を通して温度依存性や圧力依存性を検討することで、超臨界水反応における活性化エネルギーや、水密度といった反応に関わる水物性についても議論できるようになると考えられる。

2. 水に関わる反応機構の詳細な解析

本研究では反応経路を推定し、また、超臨界水の溶媒効果のほか、水分子との相互作用が反応性に関わる可能性を明らかにしたが、超臨界水の水分子に関わる反応機構についてはさらなる検討の余地がある。量子化学計算等を用いて、遷移状態構造や中間体を含めた反応経路の解析を行うことで、超臨界水中での詳細な反応機構を明らかにすることができると考えられる。

3. 他の芳香族炭化水素での検討

本研究ではトルイジン構造異性体の反応性の違いについて、置換基効果に加えて電氣的性質が影響することを述べたが、そうした影響が他の芳香族炭化水素についても同様に言えるかどうかは明確にできていない。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を対象に、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整理することができると考えられる。

付録 量子化学計算の計算結果の補足データ

(1) 各種安定構造および遷移状態構造の計算結果

各種安定構造の構造を示す。Table A1.1~A1.3 にトルイジン構造異性体の分解反応に関する構造の情報 (B3LYP/6-31+G(d, p)) をカーテシアン座標 (xyz 座標) で示す。

(2) 各種安定構造および遷移状態構造のエネルギー値

振動数解析に基づいたエネルギーの補正項と補正後の各エネルギーの計算値 (B3LYP/6-31+G(d, p)) を Table A2 に示す。

(3) 溶媒効果を考慮した各種安定構造および遷移状態構造の計算結果

IEFPCM 計算により溶媒効果を考慮して計算した各種安定構造の構造を示す。Table B1.1~B1.3 にトルイジン構造異性体の分解反応に関する構造の情報 (B3LYP/6-31+G(d, p)) をカーテシアン座標 (xyz 座標) で示す。

(4) 溶媒効果を考慮した各種安定構造および遷移状態構造のエネルギー値

IEFPCM 法により計算した、エネルギーの補正項と補正後の各エネルギーの計算値 (B3LYP/6-31+G(d, p)) を Table B2 に示す。

Table A1.1 気相における *o*-トルイジン分解反応に関わるカーテシアン座標
B3LYP/6-31+G(d, p)レベル (単位: Å)

Species	No.	Atom	x	y	z
o-toluidine	1	C	-1.971755	0.621805	-0.000031
	2	C	-0.785504	1.358706	-0.000079
	3	C	0.462762	0.721517	-0.000058
	4	C	0.532216	-0.686114	0.000035
	5	C	-0.669148	-1.411427	0.000114
	6	C	-1.910984	-0.773044	0.000075
	7	H	-2.930468	1.132539	-0.000061
	8	H	-0.820642	2.445962	-0.000142
	9	H	-0.626003	-2.497826	0.000182
	10	H	-2.82382	-1.361965	0.00012
	11	N	1.699616	1.468911	-0.000198
	12	H	1.76673	2.069255	-0.818122
	13	H	1.767808	2.067872	0.818654
	14	C	1.863245	-1.398631	0.000045
	15	H	2.461101	-1.125728	-0.875437
	16	H	2.461013	-1.12593	0.875654
	17	H	1.72198	-2.483425	-0.000064
o-ABR	1	C	1.861793	-0.75976	-0.000021
	2	C	0.625518	-1.403645	-0.000178
	3	C	-0.575309	-0.678382	-0.000115
	4	C	-0.537237	0.767091	0.000017
	5	C	0.755926	1.380468	0.000282
	6	C	1.927158	0.646244	0.000252
	7	H	2.772783	-1.35088	-0.00006
	8	H	0.5824	-2.490526	-0.000329
	9	H	0.795712	2.466683	0.000443
	10	H	2.888788	1.150122	0.000417
	11	N	-1.778414	-1.34666	-0.000414
	12	H	-1.802798	-2.352127	0.000981
	13	H	-2.657142	-0.861133	0.001852
	14	C	-1.694222	1.559415	-0.000176
	15	H	-2.69986	1.155203	-0.000785
	16	H	-1.612745	2.640689	0.000025
o-AR	1	C	-1.874649	0.008976	0.006472
	2	C	-1.203733	-1.228956	0.003603
	3	C	0.169328	-1.202282	-0.00383
	4	C	0.973368	-0.069211	-0.007964
	5	C	0.274879	1.158013	-0.004421
	6	C	-1.121981	1.187143	0.003151
	7	H	-2.960045	0.041502	0.011428
	8	H	-1.7566	-2.164502	0.00849
	9	H	0.839842	2.088425	-0.012938
	10	H	-1.627286	2.148686	0.006208
	11	N	2.367048	-0.129615	-0.073674
	12	H	2.774363	-1.004092	0.228142
	13	H	2.857122	0.675186	0.292325

Table A1.2 気相における *m*-トルイジン分解反応に関わるカーテシアン座標

B3LYP/6-31+G(d, p)レベル (単位: Å)

Species	No.	Atom	x	y	z
m-toluidine	1	C	0.077944	1.81167	-0.00004
	2	C	1.264224	1.077387	-0.000087
	3	C	1.219571	-0.325445	-0.000083
	4	C	-0.021144	-0.967165	-0.000029
	5	C	-1.223887	-0.2425	0.000073
	6	C	-1.157643	1.156107	0.000059
	7	H	0.113563	2.897685	-0.000049
	8	H	2.225461	1.585586	-0.00012
	9	H	-2.076149	1.737542	0.000117
	10	N	2.407899	-1.146541	-0.000163
	11	H	2.982449	-0.959678	-0.818123
	12	H	2.981336	-0.961499	0.818993
	13	C	-2.551405	-0.966346	0.000115
	14	H	-2.653505	-1.609285	-0.88191
	15	H	-2.653191	-1.609773	0.881817
	16	H	-3.389281	-0.263212	0.000452
	17	H	-0.031934	-2.05383	-0.000087
m-ABR	1	C	-1.265279	-0.347197	0.000015
	2	C	-0.002814	-1.004766	-0.000024
	3	C	1.196804	-0.287911	-0.000048
	4	C	1.14862	1.125297	-0.000012
	5	C	-0.084934	1.786393	0.000032
	6	C	-1.279565	1.080287	0.00004
	7	H	0.021297	-2.09228	-0.000037
	8	H	-0.100406	2.872929	0.000058
	9	H	-2.231312	1.602893	0.000074
	10	N	2.416704	-0.940261	-0.000115
	11	H	2.468134	-1.944169	0.000169
	12	H	3.280105	-0.425839	0.000281
	13	C	-2.468462	-1.08222	0.000032
	14	H	-2.465419	-2.167177	0.000013
	15	H	-3.42946	-0.579354	0.000063
	16	H	2.073905	1.695523	-0.000028
m-AR	1	C	-1.935699	-0.187887	0.000057
	2	C	-1.089456	-1.276747	0.00002
	3	C	0.284914	-1.255098	-0.000007
	4	C	0.911196	0.014832	-0.000038
	5	C	0.096639	1.16654	-0.000017
	6	C	-1.294372	1.064201	0.000041
	7	H	-3.017322	-0.275309	0.000076
	8	H	0.878878	-2.166427	0.000009
	9	H	0.563824	2.148208	-0.000073
	10	H	-1.892784	1.972407	0.000056
	11	N	2.288139	0.120646	-0.000172
	12	H	2.871973	-0.697916	0.000162
	13	H	2.739134	1.019472	0.000635

Table A1.3 気相における *p*-トルイジン分解反応に関わるカーテシアン座標
B3LYP/6-31+G(d, p)レベル (単位: Å)

Species	No.	Atom	x	y	z
p-toluidine	1	C	0.67196	1.196985	-0.000008
	2	C	-0.7239	1.206104	-0.000004
	3	C	-1.446062	0.000855	0.000000
	4	C	-0.71968	-1.205227	-0.000003
	5	C	0.673206	-1.194165	-0.000008
	6	C	1.404792	0.003612	-0.000008
	7	H	1.200302	2.147741	-0.000013
	8	H	-1.257708	2.153638	-0.000008
	9	H	1.203203	-2.14441	-0.000012
	10	N	-2.830613	-0.003242	-0.000003
	11	H	-3.347209	-0.865386	0.000035
	12	H	-3.352056	0.85602	0.000039
	13	H	-1.252951	-2.153157	-0.000006
	14	C	2.91718	-0.001791	0.000016
	15	H	3.320201	-0.513524	0.882606
	16	H	3.320226	-0.513988	-0.88229
	17	H	3.315298	1.017525	-0.000243
p-ABR	1	C	0.727886	-1.212683	0.000061
	2	C	-0.654737	-1.213089	-0.000057
	3	C	-1.380338	0.000007	-0.00014
	4	C	-0.654741	1.213093	-0.000097
	5	C	0.72789	1.212685	0.000027
	6	C	1.485652	0.000005	0.000121
	7	H	-1.194991	-2.157178	-0.000097
	8	H	1.259572	2.160684	0.000064
	9	N	-2.760352	-0.000006	-0.000436
	10	H	-3.280185	-0.860864	0.000659
	11	H	-3.280205	0.86084	0.000819
	12	H	-1.194981	2.15719	-0.000188
	13	C	2.890229	-0.000006	0.000261
	14	H	3.45131	-0.928392	0.000319
	15	H	3.451329	0.928369	0.000297
	16	H	1.259578	-2.160676	0.000129
p-AR	1	C	-1.885899	0.000005	0.007411
	2	C	-1.245325	-1.221118	0.00432
	3	C	0.157445	-1.214005	-0.003671
	4	C	0.868912	0	-0.007371
	5	C	0.157454	1.214001	-0.003648
	6	C	-1.245324	1.221121	0.004319
	7	H	-1.787725	-2.162236	0.008524
	8	H	0.701053	-2.156377	-0.013198
	9	H	0.701057	2.156378	-0.013105
	10	H	-1.787716	2.162243	0.008523
	11	N	2.269546	-0.000026	-0.075763
	12	H	2.721469	-0.837326	0.265967
	13	H	2.721461	0.83748	0.265471

Table A2 気相におけるトルイジン異性体の分解反応に関わるエネルギー値
 B3LYP/6-31+G(d, p)レベル、500°C、25 MPa
 (単位: Hartree) ※

Species	ZPE	Ecorr	Hcorr	Gcorr	Ezero	E	H	G
o-toluidine	0.138893	0.181526	0.183974	0.041168	-326.80355	-326.76092	-326.75847	-326.90128
o-AR	0.100287	0.135268	0.137717	0.010613	-286.8417	-286.80672	-286.80427	-286.93137
m-toluidine	0.138642	0.181491	0.183939	0.036755	-326.80441	-326.76156	-326.75911	-326.90629
m-AR	0.09914	0.132747	0.135196	0.010838	-286.84279	-286.80919	-286.80674	-286.9311
p-toluidine	0.137976	0.179239	0.181687	0.04273	-326.81144	-326.77018	-326.76773	-326.90668
p-AR	0.100111	0.135166	0.137615	0.010313	-286.84048	-286.80542	-286.80298	-286.93028
CH ₃ •	0.030519	0.039881	0.04233	-0.014509	-39.804526	-39.795164	-39.792716	-39.849554

※ 表中の各値の意味は以下の通りである。

ZPE: Zero-point correction

Ecorr: Thermal correction to Energy

Hcorr: Thermal correction to Enthalpy

Gcorr: Thermal correction to Gibbs Free Energy

Ezero: Sum of electronic and zero-point Energies

E: Sum of electronic and thermal Energies

H: Sum of electronic and thermal Enthalpies

G: Sum of electronic and thermal Free Energies

Table B1.1 誘電場における *o*-トルイジン分解反応に関わるカーテシアン座標
 $\epsilon=1.572$ 、B3LYP/6-31+G(d, p)レベル (単位: Å)

Species	No.	Atom	x	y	z
o-toluidine	1	C	-1.985057	0.570325	-0.001876
	2	C	-0.827134	1.347199	-0.005753
	3	C	0.443162	0.746141	-0.00307
	4	C	0.547507	-0.664809	0.00116
	5	C	-0.630265	-1.420499	0.010268
	6	C	-1.894361	-0.823686	0.008514
	7	H	-2.956133	1.057549	-0.004022
	8	H	-0.900398	2.432476	-0.014527
	9	H	-0.549909	-2.505175	0.015798
	10	H	-2.7899	-1.43731	0.014003
	11	N	1.595598	1.540292	-0.068997
	12	H	1.468175	2.505722	0.204079
	13	H	2.434407	1.144225	0.332821
	14	C	1.902135	-1.330234	-0.012483
	15	H	2.493949	-1.022741	-0.884214
	16	H	2.493	-1.085077	0.881816
	17	H	1.801697	-2.418337	-0.043335
o-AR	1	C	-1.875296	0.00951	0.006209
	2	C	-1.204589	-1.228893	0.00376
	3	C	0.168753	-1.202432	-0.00392
	4	C	0.9742	-0.069758	-0.007958
	5	C	0.27535	1.157942	-0.004022
	6	C	-1.121686	1.18745	0.003131
	7	H	-2.960695	0.042347	0.010778
	8	H	-1.757961	-2.164201	0.008743
	9	H	0.840648	2.088054	-0.010764
	10	H	-1.626531	2.149266	0.006329
	11	N	2.36748	-0.130304	-0.074793
	12	H	2.775101	-1.002241	0.235106
	13	H	2.856686	0.675992	0.290165

Table B1.2 誘電場における *m*-トルイジン分解反応に関わるカーテシアン座標
 $\epsilon=1.572$ 、B3LYP/6-31+G(d, p)レベル (単位: Å)

Species	No.	Atom	x	y	z
m-toluidine	1	C	-0.083677	1.808873	-0.001518
	2	C	-1.272909	1.080368	0.011864
	3	C	-1.233159	-0.324486	0.008691
	4	C	0.017691	-0.966655	-0.005013
	5	C	1.212985	-0.239499	-0.01364
	6	C	1.15504	1.162862	-0.015537
	7	H	-0.126031	2.894827	-0.005497
	8	H	-2.231016	1.593985	0.02485
	9	H	2.073362	1.743483	-0.029997
	10	N	-2.414294	-1.072662	0.074857
	11	H	-3.24643	-0.605153	-0.259266
	12	H	-2.34998	-2.022012	-0.267591
	13	C	2.544259	-0.956658	0.008109
	14	H	2.914768	-1.064485	1.035412
	15	H	2.467036	-1.961284	-0.419142
	16	H	3.303479	-0.404951	-0.555267
	17	H	0.05348	-2.0546	-0.005232
m-AR	1	C	-1.936641	-0.188835	0.000087
	2	C	-1.088789	-1.276771	0.000041
	3	C	0.285635	-1.255553	-0.000015
	4	C	0.912264	0.0154	-0.000064
	5	C	0.096038	1.166934	-0.00002
	6	C	-1.29496	1.064027	0.000064
	7	H	-3.018065	-0.275532	0.000132
	8	H	0.881004	-2.165505	-0.00002
	9	H	0.562592	2.148511	-0.000075
	10	H	-1.893687	1.971866	0.000096
	11	N	2.287876	0.121059	-0.000243
	12	H	2.871957	-0.697687	0.000334
	13	H	2.739785	1.019724	0.000673

Table B1.3 誘電場における *p*-トルイジン分解反応に関わるカーテシアン座標
 $\epsilon=1.572$ 、B3LYP/6-31+G(d, p)レベル (単位: Å)

Species	No.	Atom	x	y	z
p-toluidine	1	C	0.672152	1.197188	-0.000008
	2	C	-0.724101	1.206509	-0.000004
	3	C	-1.447058	0.000836	-0.000002
	4	C	-0.71992	-1.205631	-0.000004
	5	C	0.673404	-1.19443	-0.000008
	6	C	1.405424	0.003528	-0.000007
	7	H	1.200561	2.14797	-0.000012
	8	H	-1.257702	2.154149	-0.000009
	9	H	1.203365	-2.144748	-0.000012
	10	N	-2.83107	-0.0032	-0.000008
	11	H	-3.348205	-0.865433	0.000045
	12	H	-3.352969	0.856199	0.000049
	13	H	-1.252944	-2.153681	-0.000009
	14	C	2.91795	-0.00168	0.000019
	15	H	3.321148	-0.513601	0.88242
	16	H	3.321175	-0.514069	-0.882095
	17	H	3.315959	1.017689	-0.000242
p-AR	1	C	-1.885962	0.000004	0.007383
	2	C	-1.245475	-1.221613	0.004499
	3	C	0.15752	-1.21444	-0.003504
	4	C	0.869402	0	-0.007478
	5	C	0.157528	1.214436	-0.003487
	6	C	-1.245473	1.221616	0.004493
	7	H	-1.787673	-2.162956	0.008683
	8	H	0.700692	-2.156946	-0.012373
	9	H	0.700697	2.156946	-0.012315
	10	H	-1.787664	2.162963	0.008678
	11	N	2.26945	-0.000021	-0.076622
	12	H	2.721283	-0.837166	0.266313
	13	H	2.721277	0.837286	0.265928

Table B2 誘電場におけるトルイジン異性体の分解反応に関わるエネルギー値
 B3LYP/6-31+G(d, p)レベル、500°C、25 MPa、 $\epsilon=1.572$
 (単位: Hartree) ※

Species	ZPE	Econ	Hcorr	Gcorr	Ezero	E	H	G
o-toluidine	0.139529	0.184128	0.186577	0.04046	-326.81376	-326.76916	-326.76672	-326.91283
o-AR	0.100287	0.135252	0.137701	0.010664	-286.84335	-286.80838	-286.80593	-286.93297
m-toluidine	0.139032	0.184083	0.186532	0.035615	-326.8144	-326.76935	-326.7669	-326.91782
m-AR	0.099122	0.132736	0.135184	0.010825	-286.84458	-286.81097	-286.80852	-286.93288
p-toluidine	0.137903	0.179182	0.18163	0.042646	-326.81307	-326.77179	-326.76934	-326.90833
p-AR	0.100141	0.135168	0.137616	0.010442	-286.84224	-286.80722	-286.80477	-286.93194
CH ₃ [•]	0.028721	0.038742	0.041191	-0.017193	-39.818799	-39.808777	-39.806329	-39.864712

※ 表中の各値の意味は以下の通りである。

ZPE: Zero-point correction

Ecorr: Thermal correction to Energy

Hcorr: Thermal correction to Enthalpy

Gcorr: Thermal correction to Gibbs Free Energy

Ezero: Sum of electronic and zero-point Energies

E: Sum of electronic and thermal Energies

H: Sum of electronic and thermal Enthalpies

G: Sum of electronic and thermal Free Energies

参考文献

- [1] N. Nakada *et. al.*, Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment, *Water Research*, **40**(17), 3297-3303 (2006)
- [2] 成宮正倫ら, 下水処理過程における医薬品類の存在実態と挙動, *Environmental Engineering Research*, **46**, 175-186 (2009)
- [3] 大迫政浩, 金容珍, 最終処分場における難分解性有機汚染物質の実態—ダイオキシン類の挙動を中心に—, *環境技術*, **29**(12), 927-933 (2000)
- [4] 環境省, POPs 残留性有機汚染物質 (2016)
- [5] 宍田健一, 促進酸化法による難分解性物質の処理, *環境技術*, **29**(12), 945-949 (2000)
- [6] 化学工学会超臨界流体部会, 超臨界流体入門, 丸善出版 (2008)
- [7] 大島義人, 環境調和型技術としての超臨界水の応用, *生物工学*, **88**(10), 513-515 (2010)
- [8] 後藤元信, 躍進する超臨界流体技術—新しいプロセスの原理とその実用化—, コロナ社 (2014)
- [9] 大江太郎, 超臨界水酸化技術による半導体工場廃液処理, *化学装置*, **41**(2), 37-40 (1999)
- [10] R. Weber, PCB destruction in subcritical and supercritical water - Evaluation of PCDF formation and initial steps of degradation mechanisms, *Environ. Sci. Technol.*, **36**(8), 1839-1844 (2002)
- [11] T. Sako, Decomposition of Dioxins in Fly Ash with Supercritical Water Oxidation, *J. of Chemical Engineering of Japan*, **13**(5), 744-747, (1997)
- [12] 長澤祐介, 高温高压水を用いたホルマリン廃液処理システムの開発, 東京大学大学院修士論文 (2015)
- [13] T. Adschiri, Rapid and Continuous Hydrothermal Crystallization of Metal Oxide Particles in Supercritical Water, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(4), 1019-1022 (1992)
- [14] T. Adschiri, Rapid and Continuous Hydrothermal Synthesis of Boehmite Particles in Subcritical and Supercritical Water, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(9), 2615-2618 (1992)
- [15] Y. Matsumoto, Y. Oshima, Au and Cu recovery from printed boards by decomposition of epoxy resin in supercritical water, *J. of Supercritical Fluids*, **95**, 462-467 (2014)

- [16] Y. Matsumoto, Y. Oshima, 超臨界水処理による使用済み X 線フィルムからの銀化合物回収, *廃棄物資源循環学会論文誌*, **24**(5), 71-78 (2013)
- [17] M. Modell.US 特許番号: US4338199 A (1982)
- [18] P. E. Savage, Reactions at Supercritical Conditions - Applications and Fundamentals, *AIChE Journal*, **41**(7), 1723-1778 (1995)
- [19] S. Yesodharan, Supercritical water oxidation: An environmentally safe method for the disposal of organic waters, *CURRENT SCIENCE*, **82**(9), 1112-1122 (2002)
- [20] B. S. Kocher, Single-stage remediation of contaminated soil-sludge, *Energy Source*, **17**, 553-563 (1995)
- [21] M. D. Bermejo, Supercritical water oxidation: A technical review, *AIChE Journal*, **52**(11), 3933-3951 (2006)
- [22] 森勇, 有害化学廃棄物湿式熱分解技術—Super Critical Water System—, *環境技術*, **14**(9), 46-51 (1985)
- [23] K. C. Swallow, Comment on phenol oxidation in supercritical water: Formation of dibenzofuran, debenzo-p-dioxin, and related compounds, *Environmental Science & Technology*, **26**(9), 1849-1850 (1992)
- [24] P. Kritzer, An assessment of supercritical water oxidation (SCWO) - Existing problems, Possible solutions and new reactor concepts., *Chemical Engineering Journal*, **83**(3), 207-214 (2001)
- [25] 東京大学環境安全センター, 実験廃棄物の処理,
<http://www.esc.u-tokyo.ac.jp/kashiwa/index.html>.
- [26] E. Croiset, Hydrogen Peroxide Decomposition in Supercritical Water, *AIChE Journal*, **43**(9), 2343-2352 (1997)
- [27] Y. L. Kim, Reaction pathway and kinetics for uncatalyzed partial oxidation of p-xylene in sub- and supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(23), 5576-5583 (2002)
- [28] K. T. L. Yong, Kinetics analysis of phenol and benzene decomposition in supercritical water, *Journal of Supercritical Fluids*, **87**, 73-82 (2014)
- [29] D. S. Lee, S. D. Park, Decomposition of nitrobenzene in supercritical water, *Journal of Hazardous Materials*, **51**(1-3), 67-76 (1996)
- [30] C. J. Martino, P. E. Savage, Supercritical Water Oxidation Kinetics and Pathways for Ethylphenols, Hydroxyacetophenones, and Other Monosubstituted Phenols, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**(5), 1775-1783 (1999)

- [31] C. J. Martino , P. E. Savege, Thermal Decomposition of Substituted Phenols in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(5), 1385-1390 (1997)
- [32] J. B. Dunn, Hydrothermal stability of aromatic carboxylic acids, *Journal of Supercritical Fluids*, **27**(3), 263-274 (2003)
- [33] T. Sato, Dealkylation and Rearrangement Kinetics of 2-Iso-propylphenol in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 3124-3130 (2002)
- [34] T. Sato., Control of Reversible Reactions in Supercritical Water: I. Alkylations, *AIChE Journal*, **50**(3), 665-672 (2004)
- [35] Y. Chen, Dealkylation of Aromatics in Subcritical and Supercritical Water: Involvement of Carbonium Mechanism, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**(36), 9578-9585 (2016)
- [36] T. Sato, Decomposition kinetics of 2-propylphenol in supercritical water, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **70**(2), 735-746 (2003)
- [37] T. J. Houser, The destruction of selected hazardous compounds using supercritical water, *Journal of Supercritical Fluids*, **9**(2), 106-112 (1996)
- [38] A. Kruse, Modelling of the pyrolysis of tert-butylbenzene in supercritical water, *Journal of Supercritical Fluids*, **41**(3), 191-204 (2007)
- [39] 藤井達也, 超高压を含む高温高压水中の酸化・分解反応に対する溶媒効果の速度論的解析, 東京大学大学院 博士論文 (2012)
- [40] 日本分析化学ガスクロマトグラフィー研究懇談会, ガスクロ自由自在 Q&A～分離・検出編～, 丸善 (2007)
- [41] 宗宮功 ,津野洋, 環境水質学, コロナ社 (1999)
- [42] 中村洋, ちょっと詳しい液クロのコツ 検出編, 丸善 (2006)
- [43] 中上英人, 全有機体炭素計 (TOC) の紹介, *かんぎきょう*, 17-18 (2010)
- [44] 小木修, 数式で理解する分析化学 微分方程式で理解する反応速度論, *ぶんせき*, **3**, 94-100 (2014)
- [45] P. Atkins , d. J. Paula, アトキンス物理化学, 第 8 編, 東京化学同人, 865-866 (2009)
- [46] M. J. Frisch *et. al.*, *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc. (2016)
- [47] T. A. Keith , J. M. Millam, *GaussView 5.0*, Gaussian, Inc..
- [48] J. B. Foresman , A. Frisch, 電子構造論による化学の探究 第 2 版, ガウシアン社 (1998)
- [49] L. R. Smith, Physical properties for water version 5.1
- [50] N. Akiya, Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature Water,

Chem. Rev., **102**(8), 2725-2750 (2002)

- [51] 奥山格ら, 有機反応論, 朝倉書店 (2005)
- [52] A. Kruse *et. al.*, Hot compressed water as reaction medium and reactant 2. Degradation reactions, *J. of Supercritical Fluids*, **41**(3), 191-204 (2007)
- [53] H. ハート, L. E. クレーン, D. J. ハート, ハート基礎有機化学 三訂版, 培風館 (2004)
- [54] X. Wang *et. al.*, The Influence of High-Temperature Water on the Reaction Pathways of Nitroanilines, *J. of Supercritical Fluids*, **8**(3), 236-249 (1995)
- [55] 長倉三郎, 水の構造化学, 日本化学会 化学と教育, **11**(4), 377-382 (1963)

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学専攻の修士課程において、大島研究室で行った研究の成果をまとめたものです。執筆にあたり、多くの方々にお世話になりました。

主査である大島義人教授は、研究の素晴らしさを私に教えてくださいました。私が超臨界水について研究をしたいと強く思い、大島研究室を選んだのも、研究室見学の際に先生が熱心にお話ししてくださった、超臨界水技術の面白さ・素晴らしさを知ったことがきっかけです。研究を進めるにあたっては、ゼミ以外でも何度もディスカッションをしていただき、多くのご助言をいただきました。大島先生のご助言があったからこそ、こうして修士論文として成果をまとめることができました。心より感謝申し上げます。

秋月信助教には、実験の操作や装置の使用方法といった基礎的なところから、解析方法や量子化学計算の方法など研究を進めるにあたって必要なことまで、たくさんのことを教えていただきました。実験がうまくいかず行き詰まっていた時もありましたが、親身になって相談にのってくださり、最後まで諦めることなく研究に向き合うことができました。深く感謝申し上げます。

副査である布浦鉄兵准教授には、面談を通して研究方針についてのご助言をいただきました。一つ一つの結果についても丁寧に確認して下さり、自分自身の理解も深まりましたし、修士論文としてまとめる上で、大変参考になりました。深く感謝申し上げます。

大友順一郎准教授は、合同ゼミにおいて的確なご指摘をくださり、研究の意義について考えることができました。また、産総研再エネ研究所やもんじゅの見学会など、環境・エネルギー分野の最先端に触れる、大変有意義な機会をいただきました。深く感謝申し上げます。

本研究では、環境安全研究センター柏支所および、戸野倉研究室のGC-MSをお借りいたしました。環境安全研究センターの澤井理助教、戸野倉賢一教授には、GC-MSを使用させていただき、また、分析方法等をご指導いただきました。深く感謝申し上げます。

大島・大友研究室のスタッフや、先輩・後輩の皆様にもお世話になりました。特任研究員の根津友紀子さん、秘書の中村聡子さんには、研究室の生活面で多くのご支援をいただきました。昨年卒業された下田絵里子さん、松本栄祐さん、升川駿さん、単昕さん、井上拓紀さんには、実験の基礎や装置の使用方法、メンテナンス方法といった、研究活動を行っていく上で必要なことに加え、研究室での仕事についても教えていただきました。大島研究室の織田耕彦さんには、実験操作や研究方針について相談にのっていただき、多くのご助言をいただきました。大友研究室の高坂文彦特任助教、小城元さんには、大友研究室の実験設備を使用させていただくにあたりお世話になりました。後輩たちには研究室で快適に生活が送れるよう様々な面でサポートしていただきました。皆様に深く感謝申し上げます。

私が 2 年間こうして大島研究室で研究活動を続けられたのは、いつもお互いに励ましあい、助け合うことができる、同期 7 人の存在があったからです。伊藤光基くん、采女勝紀くん、及川暁雄くん、岡輝くん、橋本隼輔くん、原田拓真くん、Chanwit Apibanborirak くん、深く感謝申し上げます。

最後に、いつ何時も私の意志を尊重し、これまでの学生生活をあらゆる面から支えてくださった、両親、祖父母に、心より感謝申し上げます。

2018 年 2 月 22 日

中川 舞香