

しばさきようこ かどかわじゅんいち たがやひでゆき
 ○柴崎陽子、門川淳一、多賀谷英幸（山形大工）

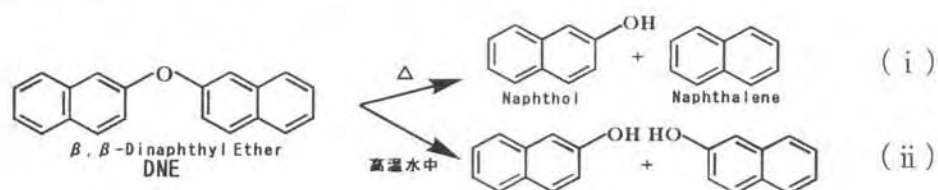
メチレン鎖と同様に芳香族ユニットを結合するエーテル結合も熱的に安定であることが知られている。本研究ではエーテル結合を有するプラスチックモデル化合物を高温水中で反応させたところ、ジナフチルエーテルの場合超臨界状態で反応し、水が化学的に関与することが明らかになった。また、反応温度・反応時間、アルカリ・酸の添加、添加物の濃度など反応条件の最適化によって分解反応が促進され、熱分解反応とは異なった反応であることが確認された。

1. 緒言

当研究室ではメチレン鎖を有し、熱的に安定であるフェノール樹脂が超臨界状態を含む高温水中で容易に分解することを見出し、またその反応において溶媒として用いた水が直接関与していることを明らかにした。一方、メチレン結合の他に芳香族ユニットを直接結合するエーテル結合も熱的に安定であることが知られている。本研究ではプラスチック化合物の高温水中における分解機構を明らかにすることと水の化学的関与を確認することを目的として、エーテル結合を有するプラスチックモデル化合物の反応を試み、熱分解との比較・検討を行った。

2. 実験方法

試料と溶媒を急速昇温・降温可能な内容積 10ml のチュービングポンプ式の反応器に入れ、アルゴン置換後サンドバス中にて所定条件（温度・時間）で反応させた。一方、高濃度の酸性溶媒中の反応において、内容積 100ml のオートクレーブを用いた。反応終了後、エーテル抽出を行いエバポレーターで溶媒の除去を行った。これに標準物質を加え、GC 及び GC/MS により定量・定性を行った。



3. 結果及び考察

3-1 ジナフチルエーテル (DNE) の反応

ジナフチルエーテルの熱分解反応は熱的に安定な溶媒として知られる 1-メチルナフタレン中で行った。300℃～430℃・5 時間の熱分解反応では、ナフトールおよびナフタレンの生成が確認された。一方、水およびアルカリ水 (0.3wt%Na₂CO₃ 溶液) 中の反応

ではナフタレンは生成せず、ナフトールの生成のみが確認された。反応機構について知見を得るため、溶媒に H_2^{18}O を用いて 430°C でジナフチルエーテルを反応させたところ ^{18}O を含んだナフトールの生成が確認された。このことから、開裂反応に直接水が関与していることが証明された。しかし、ナフトールの収率は小さかった。そこで、 $1\text{wt}\%\text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液中で反応させたところ、Fig.1 のような高い収率が得られた。反応時間 180 分では 80% 近くのジナフチルエーテルが反応し、ほぼ定量的にナフトールが得られた。ジナフチルエーテルの分解反応では、(1) ナフトールとナフタレンへの反応と (2) ナフトール 2 分子への反応が考えられる。本研究では、熱分解反応では (i) の反応が進行するのに対し、高温水中では (ii) の反応がより進行することが確認され、反応における水の関与が明確になった。

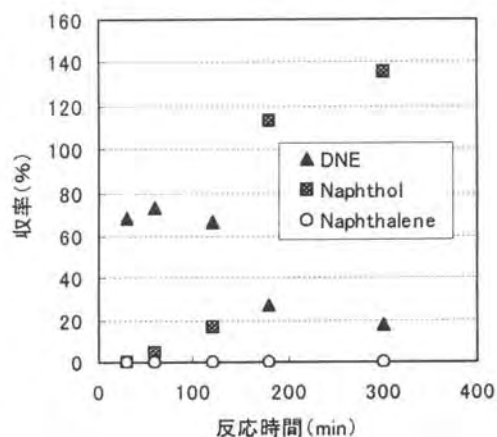


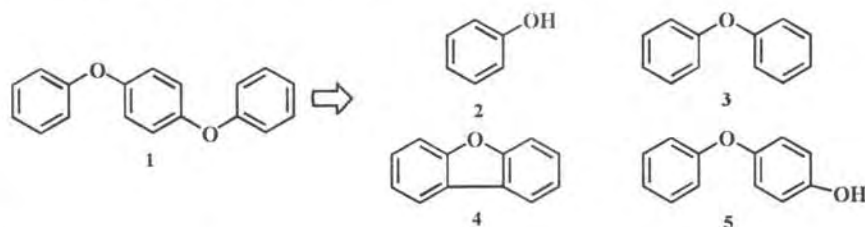
Fig.1 $1\text{wt}\%\text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液中における DPE の分解反応

3-2 ジフェニルエーテルの反応

ジフェニルエーテルを $1\text{wt}\%\text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液とさらに高濃度にした $15\text{wt}\%\text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液中で $300^\circ\text{C} \cdot 5$ 時間で反応させたところ、数%のフェノールが生成したものの、ジフェニルエーテルの回収率は 90% 以上得られほとんど分解反応は進行しなかった。このことからジフェニルエーテルはジナフチルエーテルよりも熱的に安定であることが分かった。

3-3 1,4-ジフェノキシベンゼンの反応

1,4-ジフェノキシベンゼン (1) を $1\text{wt}\%\text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液中 $300^\circ\text{C} \cdot 5$ 時間で反応させたが、分解反応はほとんど進行しなかった。そこで、 $15\text{wt}\%$ の H_3PO_4 溶液を用いて 1,4-ジフェノキシベンゼンを $300^\circ\text{C} \cdot 5$ 時間反応させたところ分解反応が確認され、フェノール (2)、ジフェニルエーテル (3)、ジフェニレンオキシド (4)、4-フェノキシフェノール (5) の生成を確認することができた。



4. 結論

超臨界状態を含む高温水中において、熱的に安定であるエーテル結合を有するプラスチックモデル化合物の反応を試みた。ジフェニルエーテルの場合、熱分解反応と高温水中での反応で生成物が異なり、水の化学的関与が明らかとなった。高温水は反応溶媒だけでなく反応試剤としても働くことが示唆された。