

目的・背景

超臨界および亜臨界水とは

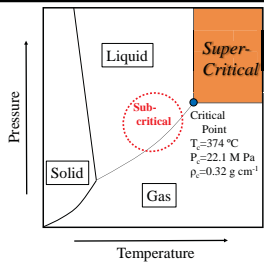


Fig. 1 水の相図

超臨界状態 (≥374 °C)

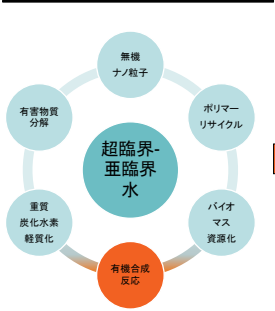
...気液界面が存在しない**第四の状態**

亜臨界状態 (150-373 °C)

...臨界点近傍における気液共存状態

高温高压下において特異的性質を示す

超臨界水の利用技術

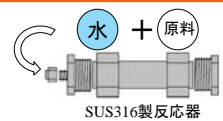


有機合成反応場としての検討例は少ない

無触媒反応
増大するイオン積により、**酸・塩基触媒を添加せずに反応が進行**

有機物を溶解
比誘電率の低下により、**有機溶媒を使用しなくても有機物の溶解度上昇**

グリーンケミストリーの思想に基づく水中で自発的に進行する有機反応



有機材料科学上の鍵となる中間体

有機半導体の前駆体ポリアセチン

ベンタセンキノン → ベンタセン

ベンタセン
✓ 無定形シリコンを凌駕するキャリア移動度 35 cm²/Vs を示す安価な有機半導体として期待
✓ ベンゾ縮合を有するベンタセンは金属ドープにより超伝導性を示す

有機磁性体の前駆体1,3,5-トリアシルベンゼン

1,3,5-トリアシルベンゼン

樹状構造を有する巨大分子
✓ 有機分子磁性体やエレクトロルミネセンス材料として注目される

原理・方法

水の諸物性の温度・圧力依存性

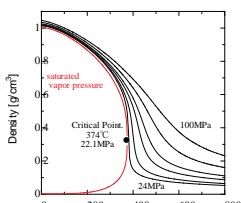


Fig. 2 水密度の温度・圧力依存性
密度(分子間距離)の可変性
水素結合ネットワークに影響

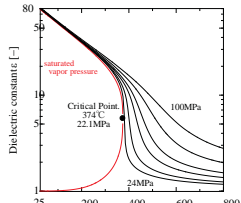


Fig. 3 水の比誘電率の温度・圧力依存性
常圧常圧水の80からベンゼンの2程度まで連続的に変化

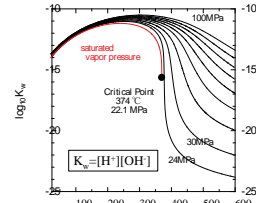


Fig. 4 水のイオン積の温度・圧力依存性
水の自己解離が吸熱反応であることと密度の変化と関連して増減

既往の合成法及び反応機構

ベンタセンキノンの合成

塩基触媒により進行する交差アルドール反応

従来法では...
• エタノール, 水酸化カリウムを使用
• 48 h 反応

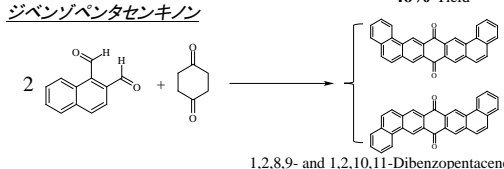
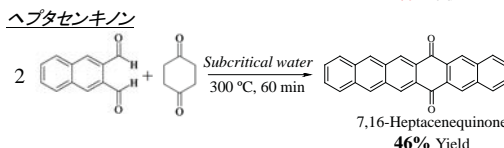
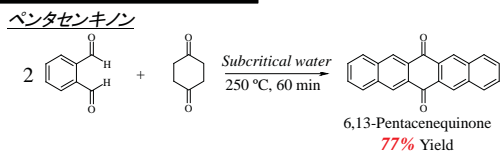
1,3,5-トリベンゾイルベンゼンの合成

塩基触媒を用いたマイケル付加三量化反応

従来法では...
• DMF, ジエチルアミンを使用
• 3 h 反応

結果・まとめ

ポリアセチンの合成



✓ 触媒無添加にもかかわらず、従来法と比較して**短時間で反応が進行**

✓ 多様な種類のポリアセチン誘導体に対応可能

1,3,5-トリベンゾイルベンゼンの合成

反応条件の最適化

3 分子 → 1,3,5-Tribenzoylbenzene (65% Yield)

400 °C, 370 °C, 330 °C, 300 °C, 270 °C, 250 °C, 200 °C, 180 °C, 150 °C

Fig. 5 1,3,5-トリベンゾイルベンゼン収率の経時変化

分解反応¹⁾

Low Temperature → Acetophenone

High Temperature → Acetophenone

Fig. 6 副生成物アセトフェン収率の経時変化

✓ **ごく短時間で反応が進行し、高収率で生成**

✓ **高い位置選択性**

1) M. Tanaka, et al., Chem. Eur J. 2011, 17, 606-612.

応用分野・用途

インクジェット法等に適した可溶性ベンタセン前駆体の合成

Diels-Alder reaction → Oxidation → Thermolysis → 可溶性前駆体

✓ 実際の**薄膜トランジスタ製造**において重要となる可溶性前駆体合成プロセスに**超臨界・亜臨界流体技術**を導入

樹状構造を有する巨大分子の合成

Subcritical water → 樹状構造巨大分子

✓ アセチル基を有するトリアシルベンゼンを**亜臨界水中**で合成し、**高機能性ポリマー**や**分子磁性体**の合成中間体となる樹状高分子の合成

流通式高温高压マイクロリアクタシステムの改良・開発

手動操作 → マイクロリアクター → 自動操作

✓ 経済的かつ大量連続合成を可能とする**反応装置の開発**