

4P041

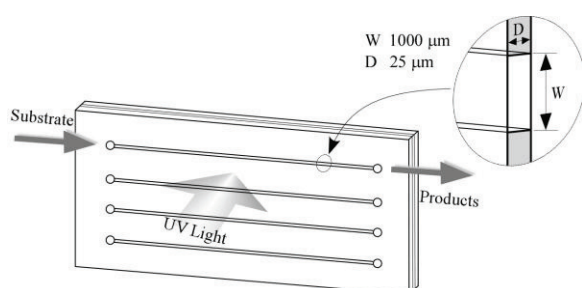
光触媒担持マイクロリアクターを用いた有機化合物の選択的酸化反応

(東工大院理工)○関根善行・佐藤有理子・松下慶寿・鈴木 正・市村禎二郎

Selective oxidation of organic compounds in microreactors with immobilized photocatalyst

(Tokyo Inst. of Tech.) Y. Sekine, Y. Sato, Y. Matsushita, T. Suzuki, and T. Ichimura

[序] 近年、 μm オーダーの幅と深さから成るチャンネルを持つマイクロリアクターが、新しい化学反応場として注目を集めている。マイクロリアクターの特徴を以下に示す。(1)反応条件の精密制御が容易である。(2)反応物が反応系に滞留しない。(3)比表面積が極めて大きい。(4)層流状態の形成が可能。これら特徴を活かせば逐次的副反応の抑制や壁面、界面を用いた反応性の向上が期待できる。さらにマイクロリアクターを光触媒反応に応用すると反応速度や選択性の向上が期待で



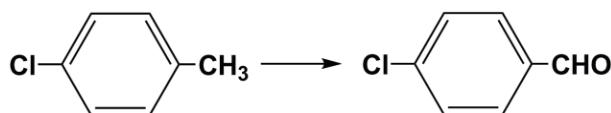
ける上、反応領域全体への光透過性、光照射均一性も高められると考えられる。そこで今回光触媒である酸化チタンを流路内に担持したマイクロリアクターを、各種溶媒中でのトルエ類の酸化反応に応用し逐次的な酸化反応を抑制することでより高付加価値の化合物を得る手法について検討した。

Figure 1. Schematic view of typical experimental setup.

[実験]

本実験では直線状のマイクロチャンネル(流路幅 1 mm、深さ $25\ \mu\text{m}$ 、流路長 5 cm)を持つマイクロリアクター(Figure 1)を用いた。マイクロリアクターへの反応溶液の送液にはシリンジポンプを用い、光照射時間は流速により制御した。励起光源としては Deep-UV ランプ (USHINO INC.,UXM-Q256BY 出力 250 W, 365 nm での光強度 $17.0\ \text{mW}/\text{cm}^2$)、または UV-LED(365 nm, 光強度 $111\ \text{mW}/\text{cm}^2$)を用いて流路に光照射し p-クロロトルエン(Scheme 1)、4-メトキシトルエン(Scheme 2)、4-ヒドロキシ-3-メトキシトルエン (Scheme 3)の酸化反応を行った。

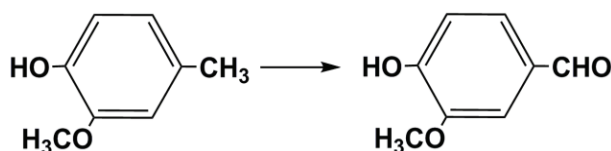
これらの反応基質を酢酸、メタノール、アセトニトリルなど様々な溶媒に重量濃度 10 % となるよう溶解させ、溶媒効果について検討した。また同様の反応をバッチ式マクロ反応器でも行いま



Scheme 1. p-chlorotoluene の酸化反応



Scheme 2. 4-methoxytoluene の酸化反応



Scheme 3. 4-hydroxy-3-methoxytoluene の酸化反応

マイクロフロー系との違いについても検討した。生成物はガスクロマトグラフ(GC)を用いて定量した。

[結果及び考察]

Figure 2 にマイクロリアクター、バッチ式マクロ反応容器を用いたクロロホルム溶媒中での p-クロロトルエンの酸化反応 (Scheme 1) の収率を示す。さらに Figure 3 にマイクロリアクターとバッチ式マクロ反応容器を用い、365 nm Deep-UV ランプ光を照射した際の酢酸溶媒中での 4-メトキシトルエン (Scheme 2) の酸化反応の転化率を示す。また Figure 4 にマイクロリアクターを用いて 365 nm Deep-UV ランプ光を照射した際の各種溶媒中での 4-ヒドロキシ-3-メトキシトルエン (Scheme 3) の酸化反応の転化率を示す。

Figure 2 のようにバッチ式マクロ反応容器を用いた時は逐次反応が進行し、p-クロロ安息香酸が検出されたが、マイクロリアクターを用いた際には目的生成物であるアルデヒド類のみ生成し、p-クロロ安息香酸は検出されなかった。また Figure 3 が示す通りバッチ式マクロ反応容器を用いた場合と比べ、マイクロリアクターを用いると極めて迅速に反応が進行した。トルエン類の酸化の反応性、選択性の向上に関してマイクロフロー系としての性質が大きく寄与をすることが明らかとなった。

さらに反応効率の溶媒の特性への依存性について議論する。

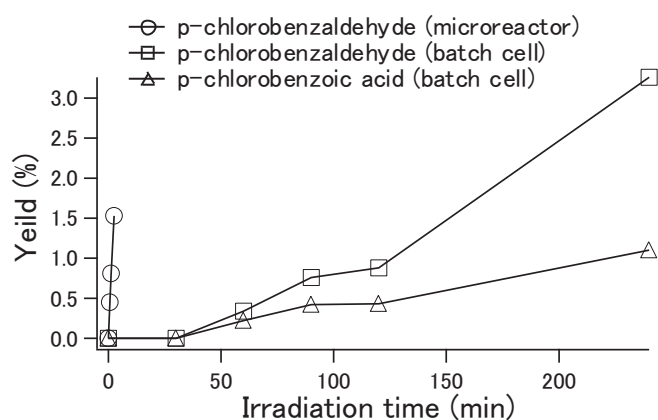


Figure 2. Photocatalytic oxidation of p-chlorotoluene

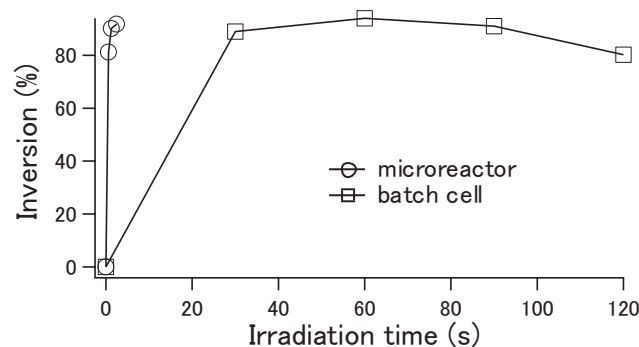


Figure 3. Photocatalytic oxidation of 4-methoxytoluene

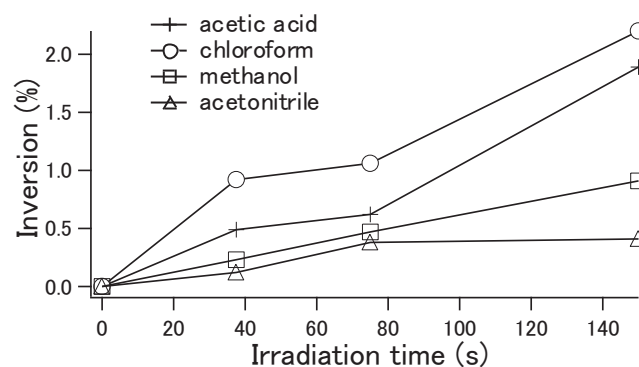


Figure 4. Photocatalytic oxidation of 4-hydroxy-3-methoxytoluene

[参考文献]

- [1] Y. Matsushita, S. Kumada, K. Wakabayashi, K. Sakeda, and T. Ichimura, "Photocatalytic Reduction in microreactors", Chem. Lett., 35 pp. 410 (2006)