

(東工大院理工) ○松下慶寿・岩澤茉莉子・大場伸子・熊田信次・酒田耕作・鈴木正・市村禎二郎

【序】

近年、省資源、省エネルギーという社会的要請に応えるための化学プロセスのダウンサイジングが進められており、それを実現するためのマイクロデバイスの発展が目覚ましい。幅サブミクロンオーダーから数百 μm の微小な流路を化学反応・物質生産のための場として利用するマイクロフロー系はマイクロリアクターと呼ばれ、特にこの数年の間に活発に研究が行われるようになってきた。高速混合、高速熱交換、高い比表面積、層流の形成が容易、といった特性を生かした反応系の開発が進められている。一方で、マイクロリアクターの特性を光反応に応用しようという試みはまだほとんど行われていないと言える。

特にマイクロリアクターを光反応に応用する場合、以下のような効果が期待できると言える。

- (1) マクロ反応容器で問題になる、溶媒や結晶化した生成物による光子の減衰を抑えられる。
- (2) 格段に光路が短いため、より高濃度、あるいは懸濁した試料の利用が可能となる。
- (3) 比表面積が非常に大きく、界面、壁面を用いた反応性の向上、新規な反応が期待できる。
- (4) 流速の制御により反応時間、光照射時間を精密に制御でき、また反応物が系に滞留しないことから、反応中間体がさらに光子を吸って副反応が起きるような問題を回避しやすい。
- (5) 単色性、短パルス、偏光や微小ビーム径といった光源の特性を用いることにより、リアクター反応場の詳細な制御、解析が可能となる。

そこで我々では光源と反応場の特徴を有効に組み合わせたマイクロ光化学システムの構築を目指し、光環化反応、不斉増感反応、光触媒を用いた有機化合物の酸化、還元、アルキル化などをモデル反応とし、光反応に最適化したマイクロフロー系を設計、高収率、高選択率反応プロセスの開発を試みた。

【実験手法】

パイレックスまたは石英の基盤表面にエッチング、または機械加工によって幅 $500\mu\text{m}$ 、深さ $10\text{--}500\mu\text{m}$ のマイクロチャネルを形成し、シリンジポンプで試料を注入、反応時間はフロー速度によって制御した。光触媒反応に用いる場合には流路内壁にゾル-ゲル法で TiO_2 薄膜を担持させ、 H_2PtCl_6 を用いた光電着法により白金を導入した。

光反応誘起のための光源として、エキシマーレーザー (308 nm)、Nd:YAG レーザー (355 nm)、YAG レーザー励起 OPO レーザー ($280\text{--}450\text{ nm}$)、紫外発光ダイオード (UV-LED、 365 , 375 , 385 nm) を用いた。反応物は熱レンズ分光法、またはガスクロマトグラフ法によって分析した [1-3]。

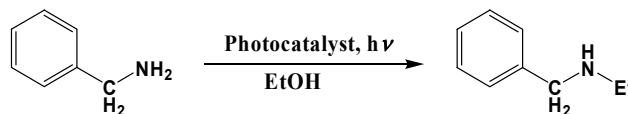
【結果および考察】

まずスキーム1のような光触媒によるアミンの N-アルキル化について、バッチ反



図1 光触媒担持マイクロリアクター。流路幅 $500\mu\text{m}$ 、深さ $100\mu\text{m}$ 、長さ 50 mm 。

応系とマイクロフロー系での反応性の違いを検討した。既に報告されている光触媒によるアミンのN-アルキル化の研究によると、エタノール溶媒中に白金を担持した酸化チタン微粉末を分散させたバッチ式リアクターに5時間400W水銀ランプを照射したところ、スキーム1のベンジルアミンのN-アルキル化が収率84%で進行した[4]。一方で白金を担持しない酸化チタンを用いた場合には、アルキル化は全く進行しなかったと報告されている。



スキーム 1 光触媒によるベンジルアミンのN-アルキル化

マイクロリアクターの流路内に焼成した酸化チタンに白金を担持し、同じくベンジルアミン(1.0 mM)のアルキル化を行わせると、365 nm UV-LED 150 秒照射で85%と短時間に高い収率が得られた。またバッチ系の反応と異なり、白金を担持しない酸化チタンのみで反応を行ってもやはり高い収率が得られることが明らかとなった。この場合の収率はマイクロリアクターの深さの減少、すなわち比表面積の増大とともに増加した(図2)。深さ300, 500, 1000 μm のマイクロリアクターの比面積は、触媒表面の粗さを考慮しない状態でそれぞれ 7.3×10^3 , 6.0×10^3 , および $4.0 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$ と計算される。

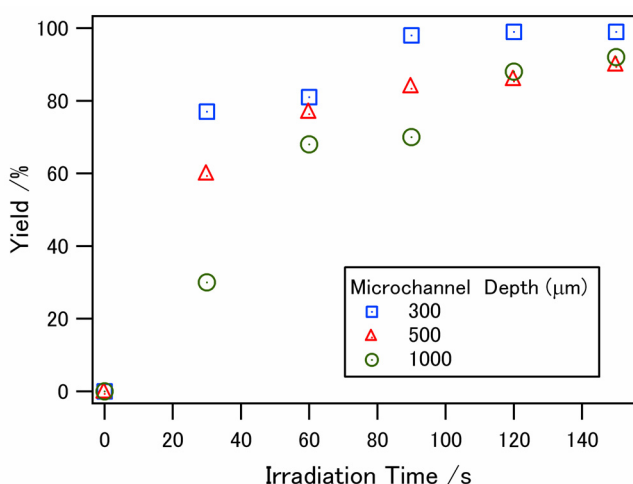


図2 白金を担持しない酸化チタン光触媒を用いたマイクロリアクター中でのベンジルアミンのN-アルキル化

酸化チタンに白金微粒子を担持させることで触媒活性が向上するのは、紫外線照射された酸化チタン表面に生じる電子が白金微粒子の集電効果で引き寄せられ、電子と正孔の再結合を抑制するものと考えられる。この白金担持なしでは

通常バッチ反応系では進行しない、あるいは事実上観察できないほどに効率の低い反応が、比表面積の極めて高いマイクロリアクターでは発現したものと考えられる。またバッチ系ではアルキル化がさらに進行してジアルキル化が起きるが、マイクロリアクター中ではジアルキル化生成物は観測されなかった。反応物の滞留しないマイクロフロー系で、流速条件等の最適化により、逐次反応を制御する可能性について議論する。

さらに顕微熱レンズ分光法を用いて、光触媒担持マイクロリアクター反応場の化学種の濃度変化を直接解析した例、層流を用いて光反応の収率の向上を図った結果、気液固三相流を用いて効率を高めた反応系などについて紹介し、光励起による高収率、高選択率反応マイクロ化学プロセスの実現のための考察を行う。

【参考文献】

- [1] Y. Matsushita, S. Kumada, K. Wakabayashi, K. Sakeda, T. Ichimura, *Chem. Lett.*, **2006**, 35, 410.
- [2] 松下慶寿, *ファインケミカル*, **2006**, 1, 56.
- [3] T. Ichimura, Y. Matsushita, K. Sakeda, T. Suzuki, *Photoreactions*, in *Microchemical Engineering in Practice*, ed. By T. R. Dietrich, Blackwell Publishing, **2006**.
- [4] B. Ohtani, H. Osaki, and S. Nishimoto, T. Kagiya, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 308.