

J206 微小流路へのマイクロ波高効率照射によるルテニウム錯体の高速合成

(産総研) ○ (正) 西岡 将輝*, 台野 洋平, 葛西 真琴, 野口 多紀郎,
(ID X)岡本 正, (ミネラルラボ) 松村 竹子

1. はじめに

化学反応場にマイクロ波を照射することで、反応時間の大幅な短縮や、溶媒や触媒の使用量の削減が可能になる。しかし、現在市販されているマイクロ波化学反応装置はバッチ式のものが多く、工業生産に適したフロー型（流通型）への適用は遅れている。筆者らは、マイクロ波を反応器に集中的かつ均一に照射する技術の開発を進めている¹⁾。本研究では反応器としてキャピラリー等細管型反応管を用いたとき、反応管内部の溶液を高効率で加熱できる技術を確認した。また反応例として有機 EL ディスプレイ 試薬として用いられる Ru 錯体の高速合成を試みた。

2. フロー型マイクロ波合成装置の開発

円筒型のマイクロ波照射空間に適切な波長のマイクロ波を照射すると中心軸上の電界強度が最大で、軸方向の電界強度が均一となる¹⁾。そこで Fig.1 に示すマイクロ波合成装置を製作した。反応管として内径 1mm のパイレックス管を用いたときの各種溶媒の加熱結果を Table 1 示す。従来では加熱が難しいとされていた誘電損 ϵ'' の小さい溶媒も加熱できていることがわかる。本装置は様々な反応に利用できるよう複数台の送液ポンプを接続でき、また反応器出口部には光ファイバ式分光器（ラムダビジョン製 SA-100）を配置している。これにより任意の溶液組成における合成反応の結果をリアルタイムに取得することが可能である。

3. Ru 発光錯体の迅速合成への適用³⁾

フロー型によるマイクロ波有機合成の例として、Ru(II)polybipyridine 錯体の合成を行った。Ru 錯体は赤色の燐光を有しており有機 EL 用高輝度発光試薬として利用できるほか、酸素濃度センサーなど分析試薬としても利用されている。RuCl₃・3H₂O 2mM と、2,2' bipyridine 10mM をエチレングリコール溶媒に溶かしたものを反応溶液とした。ポンプの送液速度を段階的に変化させ反応溶液のマイクロ波照射時間 (τ) を変えながら合成したときの、生成物の UV-VIS スペクトルを Fig. 2 に示す。[Ru(bpy)₃]²⁺ は 460nm 付近の吸収を示すが、 $\tau=9$ 秒以上ではスペクトルの変化が小さいことがわかる。次に、従来の合成法の比較結果を Table2 に示す。開発した流通型では短い時間でも高い収率で錯体が合成できていることがわかる。

【参考文献】1)西岡他,第40回化学工学会秋季大会講演論文集 pp.756 (2008); 2) 越島他,マイクロ波加熱技術集成,NTS 出版(1994); 3)D. P. Segers et. al., J. Phys. Chem. 86, 3768 (1982); 4)T Matsumura, et. al., Chem. Lett., 2443 (1994); 5)松村竹子,ケミカルエンジニアリング,51,2005

【謝辞】 本装置は平成 19 年度産業技術研究開発事業

(中小企業支援型)の支援を受け開発を行ったものです。また Ru 錯体の合成に関しては池田銀行研究開発助成の支援を受けました。ここに謝意を表します。

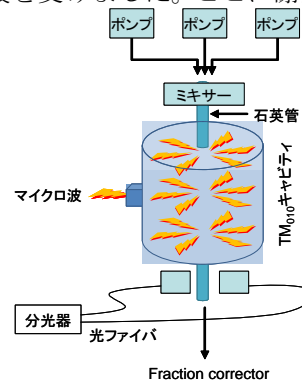


Fig. 1 Image diagram of the developed microwave synthesizer

Table 1 Comparison of microwave heating effect and arrived temperature

溶媒	誘電損 ϵ''	This work		Ref. 2	
		温度 °C	効率* %	温度 °C	効率* %
エチレングリコール	49.95	164	97%	156	14%
エタノール	22.87	60	69%	65	4%
メタノール	21.48	45	91%	-	-
水	9.89	70	80%	84	12%
アセトン	1.18	35	75%	-	-
トルエン	0.10	90	34%	14	1%
ヘキサン	0.04	50	27%	3	0%

*効率 溶媒の温度上昇に使われたエネルギー÷マイクロ波電力

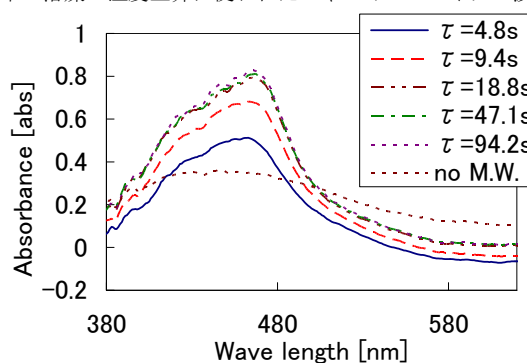


Fig. 2 UV-VIS spectrum of products under different reaction time τ

Table 2 Comparison of reaction time and [Ru(bpy)₃]²⁺ yield under various synthesis.

	Reaction time	Yield / %	ref.
Conventional synthesis (Oil bath)	2-6 hour	30-60	3,4
Microwave, batch (30-50W, 5ml)	2-4 min	80-90	5
Microwave, flow (2W, 0.5 ml/min)	8 sec	90-100	this work

* m-nishioka@aist.go.jp