

J209

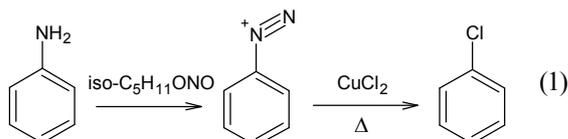
2 段マイクロリアクタによる Sandmeyer 反応の収率向上

(日立機械研) ○ (正) 浅野 由花子*・(正) 宮本 哲郎・(正) 富樫 盛典・(日立プラントテクノロジー) 遠藤 喜重

1. 緒言

数 μm から数百 μm の微細流路を有するマイクロリアクタでは、迅速混合、精密温度制御等の反応空間のマイクロ化による効果のほかに、フロー処理が可能であることから、反応の途中で生成する不安定で寿命が短いいわゆる「反応中間体」を含む 2 段階反応プロセスの最適化に有効である (Yoshida *et al.*, 2003)。しかし、実際には、1) 送液流量が小さい 1 段階目では混合性能が悪い、2) 反応時間制御が精密にできないという理由から、マイクロリアクタにおいても 2 段階反応の反応時間の最適化は難しい。

そこで、本研究ではデッドボリュームが小さく、低流量域でも混合性能が向上したマイクロリアクタを開発した。このマイクロリアクタを不安定なジアゾニウムイオンを生成する Eq.(1) に示す Sandmeyer 反応に適用し、各反応段階の時間を最適化した。



2. 実験方法

実験における試薬調製条件を Table 1 に示す。溶媒には N,N-ジメチルホルムアミド (脱水) を用いた。

Table 1 試薬調製条件

試薬	濃度 [kmol/m ³]
アニリン溶液	0.548
95% 亜硝酸イソアミル溶液	1.249
塩化銅 (II) 溶液	0.316

実験で用いたシステムを Fig.1 に示す。アニリン溶液と亜硝酸イソアミル溶液を等量で送液し、得られた溶液と塩化銅溶液を等量で送液した。1 段階目の反応の温度は室温 (296~297 K)、2 段階目の反応の温度は 338 K とした。生成物の分析は、高速液体クロマトグラフィ (HPLC : High Performance Liquid Chromatography) により行った。

マイクロリアクタ装置には、Fig.2 に示すマイクロプロセスサーバー[®] (株)日立プラントテクノロジー製) を用

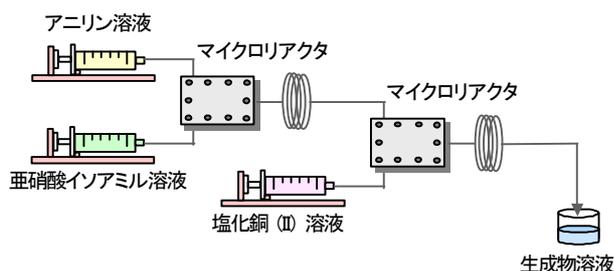


Fig.1 実験で用いたシステム

Fig.2 マイクロプロセスサーバー[®]

いた。マイクロリアクタには SUS 316 製のハウジングと石英ガラス製のチップで構成されたものを用い、チップの流路は分割・合流を繰り返した構造とした。

得られた結果は、通常のバッチ法 (容器: $5.0 \times 10^5 \text{ m}^3$, 温度: 338 K)、1 段階目の反応時間を 5.6 s に固定したマイクロリアクタを用いた結果 (1 段階目の反応の温度: 室温, 2 段階目の反応の温度: 338 K) と比較した (Fortt *et al.*, 2003)。

3. 実験結果および考察

まず、マイクロリアクタの混合性能評価に用いられている Villermaux-Dushman 反応により (Ehrfeld *et al.*, 1999)、本研究で用いたマイクロリアクタは、低流量域において IMM 社製リアクタより混合性能がよいことを確認した。

Fig.3 に Sandmeyer 反応における最終生成物の収率を示す。収率は 80% となり、論文値 (Fortt *et al.*, 2003) より高くなった。さらに、論文値では原料のアニリンが消失するまで 600 s を要するが、本研究では全体の反応時間は約 200 s であり、アニリンは約 20 s で消失した。これは、迅速混合と各反応段階の時間の最適化により、反応条件が最適化されたことを示していると考えられる。

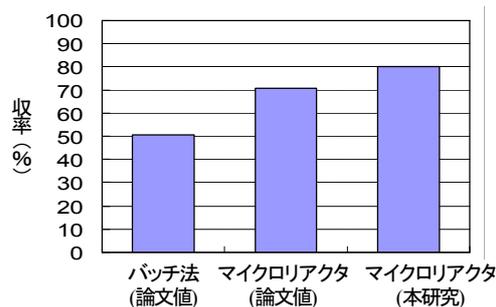


Fig.3 Sandmeyer 反応における最終生成物の収率

引用文献

- 1) Ehrfeld, W. *et al.*; Ind. Eng. Chem. Res., **38**, 1075-1082 (1999)
- 2) Fortt, R. *et al.*; Org. Proc. Res. & Dev., **7**, 762-768 (2003)
- 3) Yoshida, J. *et al.*; "Microreactors, Epoch-making Technology for Synthesis", CMC Publishing Co., Ltd. (2003), in Japanese

* Tel : 029-353-3294, Fax : 029-353-3865

E-mail : yukako.asano.dp@hitachi.com