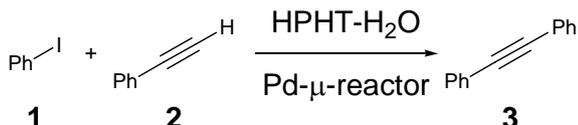


## K114

触媒担持高温高压マイクロリアクターによる  
炭素-炭素カップリング反応(産総研 CCP) ○ (正) 川波 肇\*・Rahat Javaid  
(正) Maya Chatterjee・(正) 鈴木 明・鈴木敏重

## 1. 緒言

高温高压水とマイクロ空間による協奏反応場を用いることで、マイクロ秒オーダーの急速昇温・急速冷却・迅速混合特性に基づく精密な反応制御が可能である。これより、従来困難だった副反応を限りなく抑えた高収率・高選択率な有機反応を実現できる。我々は、これまで、本法を用いて、超高速・高効率な炭素-炭素カップリング（菌頭反応、溝呂木 - Heck 反応、鈴木 - 宮浦カップリング）等を実現してきた。しかし、パラジウムを均一系触媒として同時に用いる必要があり、長時間運転では、析出する金属パラジウムによる閉塞が発生するなど改善の必要があった。今回、この問題を解決すべく、パラジウム等の金属膜を付けた高温高压マイクロリアクターを開発した。そして、この新しいリアクターを用いて菌頭反応をモデル反応とした検討を行ったので、その結果を報告する。



式1 パラジウム金属担持高温高压マイクロリアクターによる菌頭カップリング

## 2. 実験方法

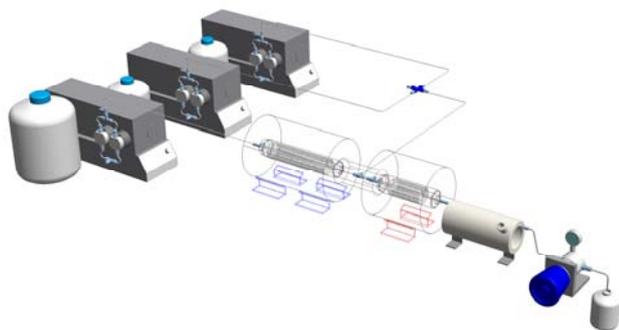


図1 高温高压-マイクロ空間協奏反応システムの

実験方法は、図1に示した流通式反応装置を用いた。マイクロリアクターとして、簡便なT字型継ぎ手（内径 0.5mm, SUS316）を用い、配管は SUS316、内径 0.5mm を用い、反応部分に今回新たに開発した反応管を組み込んだ。全体の圧力は、出口の排圧弁で制御した。反応は、ヨードベンゼンとエチニルベンゼンを用いた菌頭反応をモデル反応として用い、触媒は一切加えず検討を行った。得られた生成物の帰属・同定および収率・選択率は、ガスクロマトグラフ、そしてガスクロマトグラフ質量分析装置等を用い、標準物質とし

てトリデカンを用いて行った。

## 3. 実験結果および考察

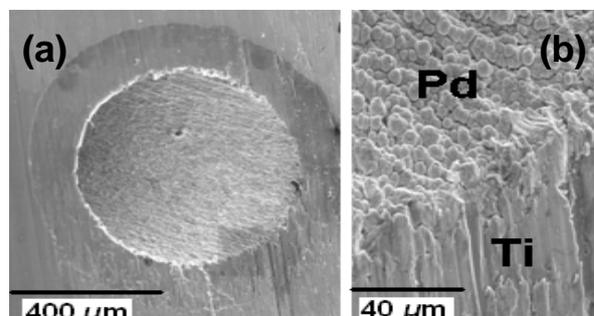


図1 金属パラジウム膜を付けたマイクロチューブの SEM 像

今回開発したパラジウムを付けたマイクロリアクターの SEM 像を示す。INCONEL625 チューブにチタンをライニングした 2 重管の内側に、パラジウム膜が厚さ約 3μm でコーティングされているのが分かる。

このマイクロリアクターを用いて、原料としてヨードベンゼンとエチニルベンゼン（混合比 1 mol:1 mol, 0.2 mL/min）を用いた菌頭カップリングの検討を行った。結果を表1に示す。

表1 パラジウム金属担持高温高压マイクロリアクターを用いた菌頭カップリング

金属種	圧力 /MPa	温度 /°C	時間 /s	収率 %/ 3	選択率 %/ 3
1 Pd(0)	16	250	0.9	3.4	100
2 Pd(II)		250	0.9	30.6	100
			1.6	48.5	100
3 Pd-Cu	16	250	0.9	50.1	100
(90:10)		250	1.6	83.5	100

選択率はすべてにおいて 100%であったが、Pd(0)膜の場合、カップリング反応は殆ど進行しなかったが、Pd(II)へと酸化処理を施し、反応時間を 1.6 秒とすることで、48.5%に収率が向上した。更に助触媒となる銅を混合した Pd(II)-Cu(I)/Cu(II)膜を用いることで、83.3%まで収率が向上することが分かった。また、得られた水分散液の ICP 分析を行ったところ Pd は測定限界以下を示すことが分かった。

なお、本研究は一部 NEDO 平成 21 年度研究助成を受けて行われた。

\* Tel:022-237-5208, Fax:022-237-5388;  
e-mail: h-kawanami@aist.go.jp