

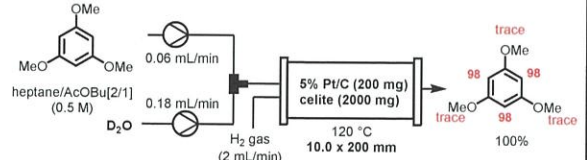


### 第31回(2022年度)年度助成 研究 終了 報告書

※ゴシック文字で記入下さい。

研究テーマ	連続フロー技術を活用した重水素資源の徹底利用： 重水循環型デューテリウムラベリング法の開発
研究の結果	<p>本研究では、基質溶解液(有機溶媒)と重水(D<sub>2</sub>O)を、白金触媒を充填した反応管に送液し、反応管内部で H-D 交換反応を進行させる。反応管から排出された D<sub>2</sub>O とラベル化合物の溶解液は二層分離するので、ラベル体と D<sub>2</sub>O を回収もしくはポンプで再度送液して繰り返し使用するフロー技術の開発を目的としている。前年度に引き続き循環フロー反応系構築のための検討(計画1, 2)を推進した。</p> <p><b>研究1. フロー反応系の確立</b></p> <p>2022 年度の基質適用検討から、様々なベンゼン誘導体の多重重水素化が効率良く進行することを確認した。一方、ドデシルベンゼンやフェナントレンなどは基質溶解性が影響して重水素化率が低～中程度となることが明らかとなったため、反応条件を最適化した(Scheme 1)。すなわち、5% Pt/C を 10 倍重量のセライトで希釈してカートリッジに充填し、基質のヘプタンと酢酸ブチル混合溶液と、D<sub>2</sub>O をミキサーで混合送液しながら、水素ガス(2 mL/min)とともにカートリッジに移送した。トリメトキシベンゼン(3)のフロー重水素化反応を検討したところ、重水素化率は 98%まで向上し、定量的に 3 を回収することができた(Scheme 1)。この条件を使用して基質適用性を確認する際に、触媒カートリッジ内での目詰まりや水素ガス流量の変動が確認されたため、徹底した原因の探求検討を推進した。基質濃度、溶媒、カートリッジ温度、H<sub>2</sub> ガス濃度、流速、流量比などを改めて詳細に検討した結果、粒状活性炭触媒の使用(目詰まり抑制)と、トルエン溶媒の使用(基質溶解性の向上)、Φ3 mm×200 mm の SUS 製触媒カートリッジの使用(触媒接触確率の向上)により、再現良く重水素標識できるフロー条件を見出した(Scheme 2)。以上、スムーズな送液が達成できたことで、不均一系触媒-有機溶媒-重水-水素(固-液-液-気)の 4 相反応を効率良く進行させる堅牢なフロー条件を確立した。</p> <p><b>研究2. 基質・重水循環型フローシステムの構築</b></p> <p>研究1と並行して、基質・重水循環型フロー装置の構築も進め、Figure 1 に示すフローシステムを構築した。高沸点のテトラリンを溶媒として使用するとともに、背圧をかけることで、基質の析出や D<sub>2</sub>O の酸化による損失を防ぎつつ、少なくとも 16 時間連続循環できることを実証した。本装置に Scheme 2 のフロー条件を反映すれば、より堅牢性ある装置へと改良することができる。</p> <p>【展開・発展】 本課題研究の推進により、重水純度低下が重水素化率低下に及ぼす影響について実験的知見を掌握するとともに、固-液-液-気 の 4 相フロー反応を世界で初めて開発することに成功した。基質一般性検討のための原料(芳香族化合物群)合成も並行して進めており、検討を継続することで、研究2で開発した基質・重水循環型フローシステムを利用した実用性ある重水素化プロセス構築への昇華を計画している。</p> <p>社会情勢を背景としたフロー装置部品や重水素試薬の急激な価格上昇の中で、貴財団の助成を賜ることにより研究を大きく推進することができました。深く御礼申し上げます。</p>
研究発表 (実績)	<p>第131回触媒討論会【2023/3/15-17 神奈川】 演題番号:2P06 「重水素標識化合物の連続フロー式合成法と重水の再利用検討」 兵藤友紀<sup>1</sup>,山田雄太郎<sup>1</sup>,小林貴範<sup>1,2</sup>,井川貴詞<sup>1</sup>,<u>山田強</u><sup>1</sup>,佐治木弘尚<sup>1</sup>(岐阜薬大<sup>1</sup>・産総研<sup>2</sup>)</p> <p>日本プロセス化学会 2022 サマーシンポジウム【2022/6/30-7/1 富山】 演題番号:1P-20 「連続フローシステムを利用した重水の効率的循環法の開発」 山田雄太郎, 朴貴換, 井川貴詞, <u>山田強</u>, 佐治木弘尚(岐阜薬大)</p>

Scheme 1. 粉末状触媒を使用したフロー重水素化反応 (前年度条件)



Scheme 2. 堅牢なフロー反応条件の確立 (新規反応条件)

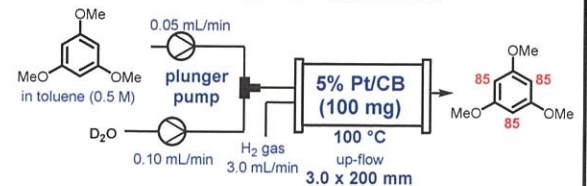


Figure 1. 基質・重水循環型フローシステムの構築

