

ラマンフローイメージングによる 1,2-ジクロロエタンの混合回転異性化の分析

(青学大理工¹・JST さきがけ²) ○岡本 正成¹・寺田 知美¹・岡島 元^{1,2}・坂本 章¹
 Mixing-Induced Rotational Isomerization of 1,2-Dichloroethane Studied by Raman Flow Imaging (¹*Coll. Sci. Eng., Aoyama Gakuin Univ.*, ²*PRESTO, JST*) ○Masashige Okamoto,¹ Tomomi Terada,¹ Hajime Okajima,^{1,2} Akira Sakamoto¹

Analysis of the mixing process inside microreactors is essential for enhancing the reaction efficiency. So far, we have studied the mixing of cyclohexane and 1,2-dichloroethane (DCE) in a microchannel by Raman microspectroscopy and revealed a time lag between the molecular diffusion and the rotational isomerization. Here, we focus on the peak positions of the *trans*/*gauche* marker bands, which are affected by polarity of the solvent. The *gauche* peak position of the mixed solution in a microchannel at a short residence time (0.15 sec) is lower than that of a steady-state mixture. This result indicates that the local environment around the *gauche* isomers immediately after mixing is relatively polar, which is probably due to the aggregation of DCE molecules. In this study, the mixing and equilibration of the local environments in a microreactor are separately observed *in situ*.

Keywords: Rotational Isomerization; Raman Microspectroscopy; Microreactor; Mixing Process; 1,2-Dichloroethane

マイクロリアクターは連続フロー型の反応装置の一種であり、反応温度や混合状態を精密制御できるデバイスとして注目されている。リアクター内の混合過程を *in situ* に観測することは、効率的なリアクターを設計するために重要である。我々はこれまでに、マイクロリアクター内のシクロヘキサンと 1,2-ジクロロエタン (DCE) の混合過程を顕微ラマン分光によって分析してきた。Y 字型流路を横断する方向に走査測定し、各回転異性体のマーカーバンド (*gauche* 体: 654 cm⁻¹, *trans* 体: 754 cm⁻¹) の強度を調べることで、分子拡散による混合と回転異性化の間に無視できない時間差があることを明らかにした¹⁾。本研究では、マーカーバンドのピーク位置に注目して、混合直後の各異性体周囲の環境を調べた。ここで、DCE の各マーカーバンドは、シクロヘキサンとの混合で溶液の極性が低下するのに従い、高波数側にシフトする(図 1)。混合直後(滞留時間 0.15 秒)では、各マーカーバンドのピーク位置は充分時間の経った混合溶液のそれらと異なる。特に混合直後の *gauche* 体のバンドはより低波数側に観測され、*gauche* 体が比較的極性の高い(純 DCE に近い)環境にあることが示唆される。この傾向は、混合後 1 秒以内に見られなくなる(図 2)。このことより、混合直後は主に *gauche* 体の周囲に DCE 分子が凝集したドメインが残存するが、時間経過に従って均一な混合状態に緩和することがわかる。このようにして、マイクロリアクター中で混合が進行し、各異性体の周囲が平衡に至る過程を *in situ* に観測することができた。

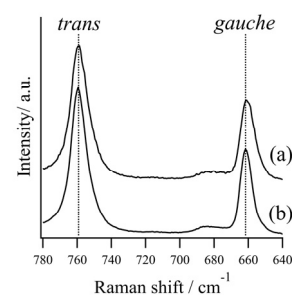


図 1: 滞留時間 0.15 秒で取得した混合流路中央のスペクトル(a)と、混合溶液(モル分率: 0.39)のラマンスペクトル(b)。

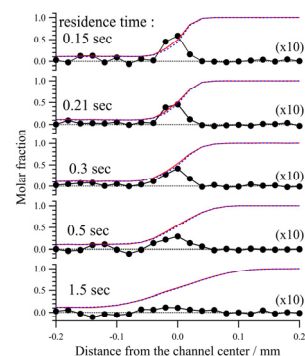


図 2: Y 字型流路を横断する方向に求めた *trans* 体(破線)と *gauche* 体(実線)周囲の極性環境を混合溶液のモル分率に換算してプロットしたもの。両者の差(黒丸)は滞留時間が長くなるにつれて消失する。

1) H. Okajima, T. Terada, S. Yamada, A. Sakamoto, *CSJ Annual Meeting 2019*, 4A3-12.