



リアクションモニタリング

はじめに

IR分光計は化学反応モニタリング分野において不可欠なツールとなっている。反応物、中間体、生成物、副生成物の濃度に関するリアルタイムデータを提供する能力により、反応メカニズムの理解、反応条件の最適化、製品品質の確保に極めて有用である。本アプリケーションノートでは、強塩基性イオン交換樹脂存在下におけるアセトンのアルドール反応を、Paeonia新型中赤外分光計を用いてモニタリングした実験装置と結果を概説し、その有効性と信頼性に関する知見を提供する。分光計の小型化により装置への組み込みが容易で、実験に必要な試料量はわずか3～5mlである。

アセトンのアルドール反応により4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン（ジアセトンアルコール；DAA）が生成され、これは塩基性イオン交換樹脂によって触媒される¹。DAAはさらに反応してメシチルオキシドやその他の副生成物を形成するため、反応モニタリングにおける新型中赤外分光計の応用を示す興味深い実験である。この結果を通じて、最大収率が得られるタイミングを把握し、目的生成物がさらに反応して不要な生成物を形成する前に反応を停止させることが可能となる。

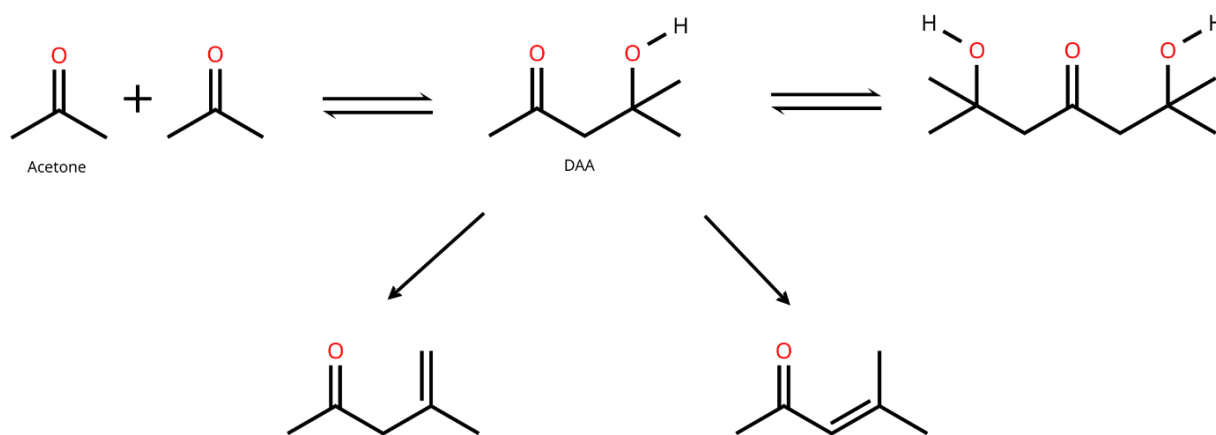


図1：アセトンからDAAへの反応機構

実験装置

実験は標準的な実験室装置を用いて実施され、以下の構成要素を含んでいた：

1. IR分光計：Paeonia新型中赤外分光計。900cm⁻¹から1800cm⁻¹までの波数範囲を検出可能。
2. 校正試料調製：アセトン混合校正試料12種（アセトン中DAA約0～25質量%）を気密クリンプ密封ガラスバイアル内で重量法により調製し、反応装置設置前にオフラインで測定してPLS回帰モデルを構築した（下表1参照）。

3. 反応装置：反応物の均一な混合を確保するため、磁気攪拌機を備えた20mlガラスバイアルを使用した。加熱・冷却は不要で、反応温度は室温で維持された。
4. データ収集システム：赤外分光計に接続されたコンピュータインターフェースで、リアルタイムのデータ収集と分析を行う。
5. 試薬：アセトンおよびアンバーリストA 26 OH（塩基性イオン交換樹脂）

索引	理論DAA 重量%	実験重量%
S01	0.00	0.00
S02	0.25	0.26
S03	0.50	0.52
S04	1.00	1.03
S05	2.00	2.00
S06	3.00	3.00
S07	5.00	5.13
S08	7.50	7.54
S09	10.00	10.14
S10	15.00	15.05
S11	20.00	20.03
S12	25.00	25.39

表1：校正試料の調製

手順

磁気攪拌棒を装着した20mlクリップシールバイアルに、アセトン（16.6ml）とアンバーリストA 26 OH（1g）を添加した。バイアルをクリップシールし、反応混合物を室温で攪拌した。バイアルは、キャップに挿入した外径1/16インチチューブを介して、5.0 μ mナイロンシリンジフィルター、ダイヤフラムポンプ、Novel Mid-IR分光計に接続し、分光計への連続流路を構築した。反応全体（2.5時間）を通じて反応物と生成物の濃度変化を監視するため、一定間隔でデータを収集した。

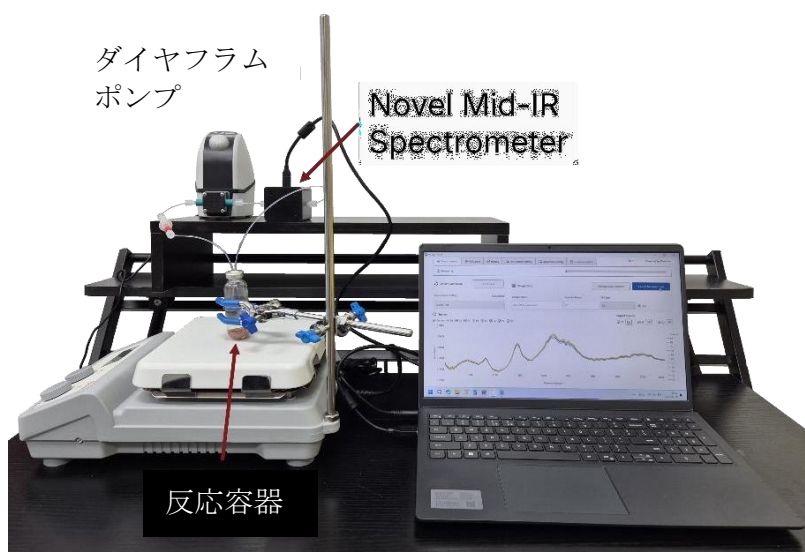


図2：実験装置



図3：実験装置の平面図

結果

DAAキャリブレーションでは、合計12サンプルを分析し、各サンプルにつき48スペクトルを収集した。各スペクトルは16回の走査の平均値を表す。校正は1080～1378 cm^{-1} のスペクトル範囲に焦点を当てた。この範囲にはDAAとアセトンの主要な特徴が含まれるためである。データセットには5成分のPLS校正モデルを適用し、 $R^2=0.999$ 、 $\text{RMSE}=0.20$ という優れた検証指標を得た。PLSモデルのパリティプロットを図4に示す。

反応データは同ースペクトル範囲内で処理され、DAA濃度はPLSモデルを用いて予測された。

反応中に赤外分光計から得られた濃度データは以下のことを示した：

- **反応の進捗状況：** 反応が進むにつれて、反応物の吸光度は減少する一方、生成物の吸光度は増加し、反応物が生成物へ変換されたことを確認した。
- **定量的分析：** データから反応速度論の計算が可能であり、時間経過に伴う吸光度の変化から速度定数が決定された。吸光度の測定値が安定化したことから、反応は60分後に平衡に達したことが示され、反応物の変換が安定化したことを示唆している。

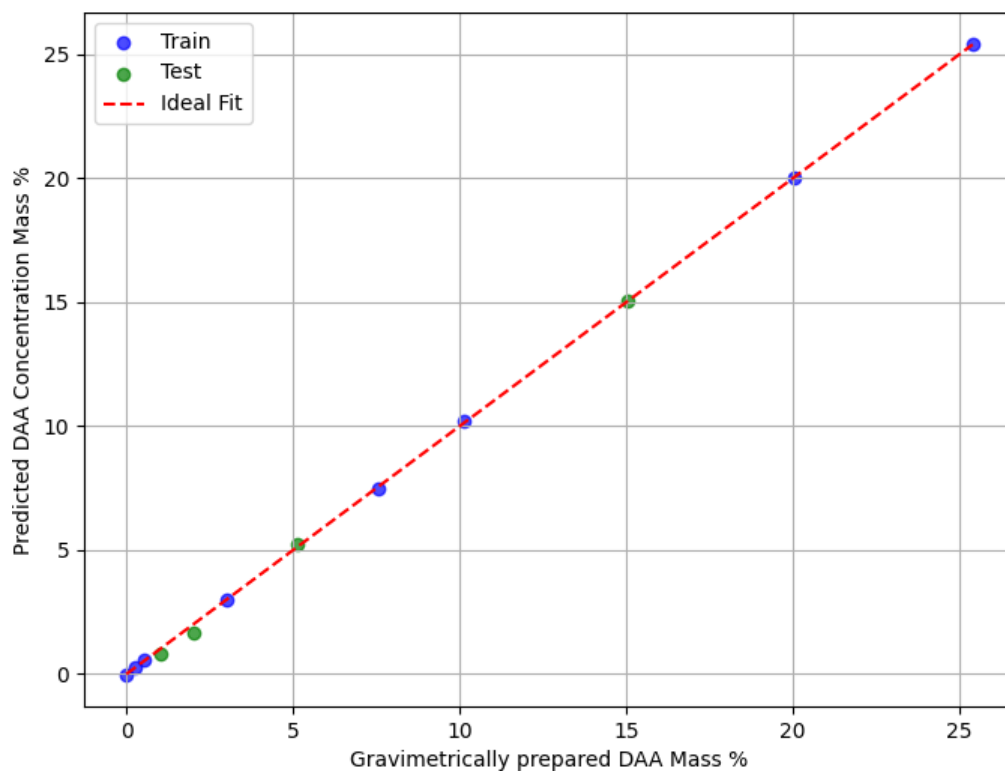


図4 : PLSモデルのパリティプロット

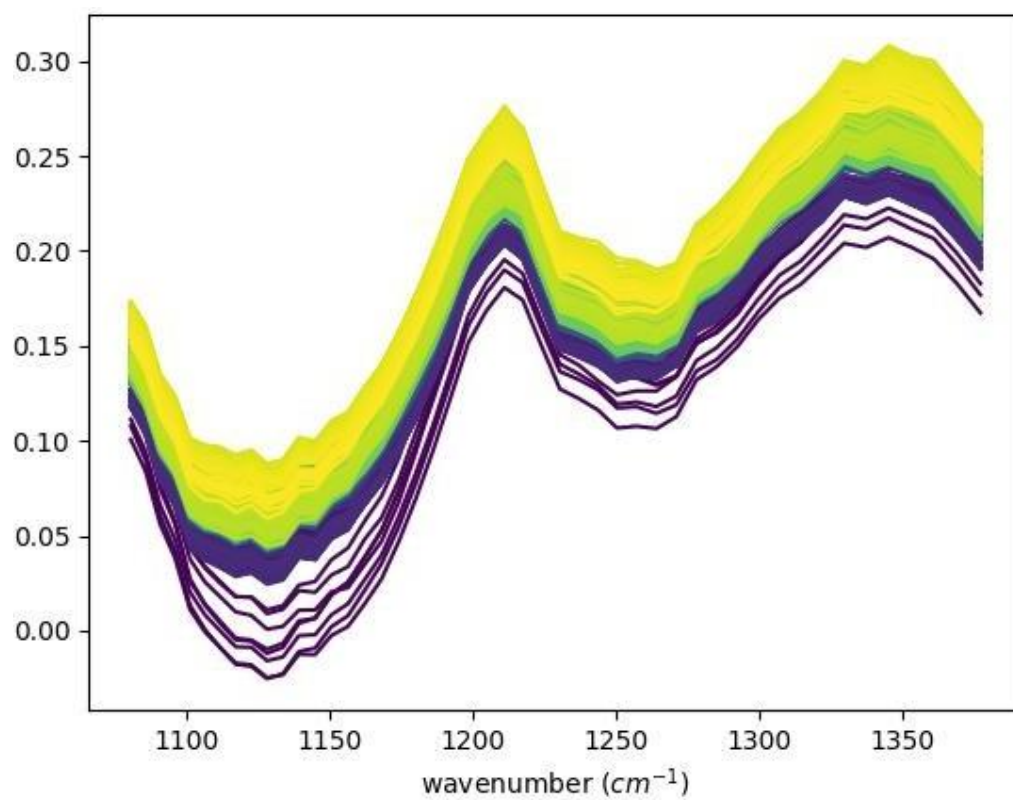


図5 : 反応時間の経過に伴う吸光度スペクトル (濃い紫色 : 反応開始時 ; 黄色 : 反応終了時)

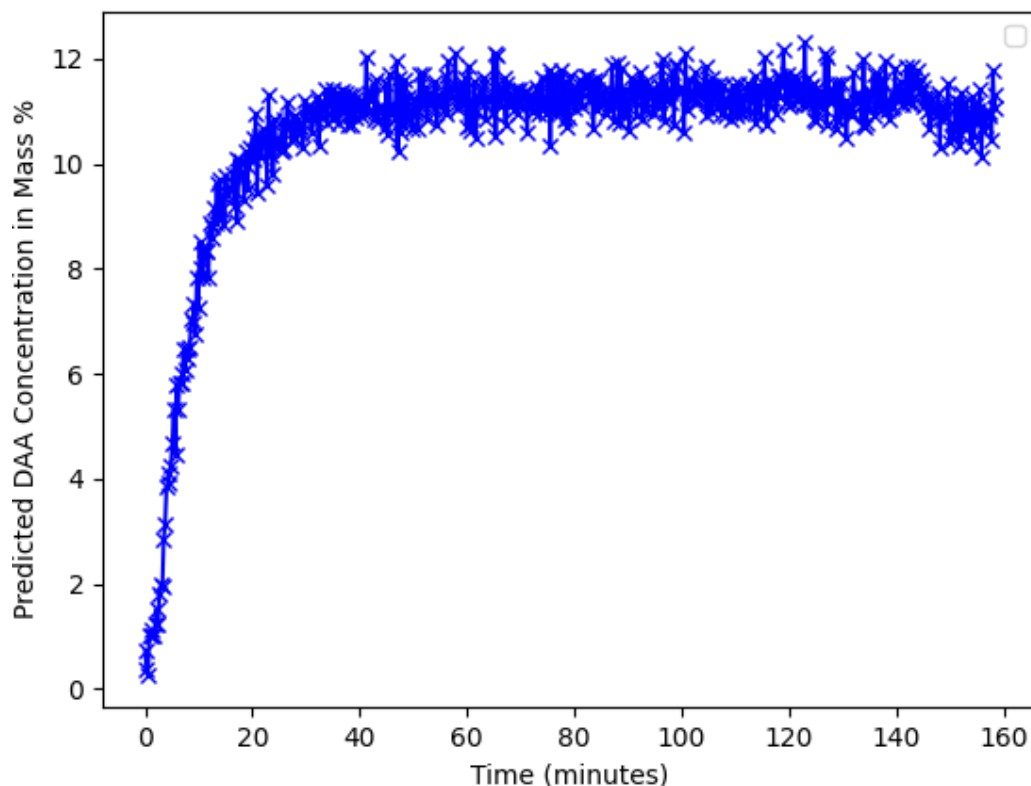


図6：時間経過に伴う予測DAA濃度

主な特長

1. リアルタイムモニタリング：IR分光計は連続的なデータを提供し、反応条件の即時調整を可能にします。
2. 非破壊分析：IR分光法の非侵襲性により、試料はそのままの状態で保持され、さらなる分析が可能となる。
3. 幅広い応用範囲：液相反応と気相反応の両方に適しており、様々な化学プロセスに汎用的に使用できます。
4. 高感度：低濃度の反応物および生成物を検出可能であり、正確なモニタリングを保証します。

リアクションモニタリングにおける応用

1. 反応速度論研究：赤外分光計を用いて反応の進行を時間経過とともに追跡することで、反応速度や反応機構に関する知見を得ることができる。

2. 品質管理：産業環境において、赤外分光計は反応物と生成物の濃度が規定範囲内に維持されることを保証し、それによって製品品質を維持します。
3. プロセス最適化：リアルタイムデータを分析することで、化学者は温度、圧力、濃度などの反応条件を最適化し、収率と効率を向上させることができます。また、反応の終了点を監視することも可能です。
4. 安全性モニタリング：有害な副生成物を生成する反応において、赤外分光計はこれらの化合物を早期に検出でき、タイムリーな介入を可能にする。

結論

Novel Mid-IR分光計を反応モニタリングシステムに統合することで、効率性、精度、安全性の面で大きな利点が得られる。反応モニタリングにNovel Mid-IR分光計を使用することで、反応物の消費と生成物の形成を正確に追跡できる貴重なリアルタイムデータが得られた。さらに、Novel Mid-IR分光計のコンパクトなサイズは、その携帯性と柔軟性により、小規模反応のリアルタイム・オンライン分析を可能にする。これは特に、高価な試薬を使用する実験において、ごく少量の反応液しか使用できない場合に極めて重要です。他の装置構成要素との統合の容易さも、この分光計を実験装置向けの便利な分析ツールとしています。研究者や産業専門家にとって、IRセンサー技術の採用は、より効果的で信頼性の高い反応モニタリングへの一歩となります。

参考文献

- (1) アイゼナッハー, M., フェンショット, M., ディロング, D. 他. 触媒としてAmberlyst A26-OHを用いたアルドール反応によるバイオ由来アセトンのジアセトンアルコールへの高度化. *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2022, 135, 971–986. <https://doi.org/10.1007/s11144-022-02168-z>

免責事項：

本書に記載されているすべての情報、図版、仕様は、発行時点における最新の情報に基づいています。本書で使用されている図版は、あくまで代表的な参考図として意図されています。

製品は継続的な改善方針のもとで開発されています。したがって、製品、サービス、または実験を説明および／または例示するための情報、図版、および／または仕様は、予告なく随時変更される場合があります。

無断複製禁止：

本書の一部または全部を、Paeonia Innovations Pte. Ltd. の書面による許可なく、いかなる形式または手段（グラフィック、電子的、機械的手段を含むがこれらに限定されない。複写、録音、録画、情報保存・検索システムを含む）によっても複製または使用することはできません。