

論文内容の要旨

博士論文題目 二相交互流を利用したフローマイクロ有機光反応の高効率化に関する研究

氏名 中野百恵

有機光反応は、光励起状態の高いエネルギーを利用することによって、熱反応では合成困難な化合物を容易に合成することができる利点をもつ。しかしながら、工業生産の手法として利用されることは稀である。本博士論文では、次世代反応器として近年注目されているフローマイクロリアクターを活用し、そこでしか構築し得ないフロー法による有機光反応の高効率化を確立することを目的として行われ、顕著な成果を挙げそれらについてまとめられている。

第一章では、緒言として有機光反応の合成化学的利点とこれまでの反応例を紹介しながら、実用化へ向けた克服すべき課題を挙げている。この課題を解決できる手段としてフローマイクロリアクターの活用とその利用例を紹介している。既に報告している、フローマイクロリアクターでしか作り出せないフローモード、二相交互流が光反応の高効率化（原料転化率および生成物収率の向上）をもたらす要因について推測し、それを解明すること、および、その効果を最大限に利用し種々の光反応へ展開することを目的として述べている。

第二章では、フローマイクロリアクター中でのカルボニル化合物とオレフィンとの Paternó-Büchi 反応の高効率化へ水と反応溶液との二相交互流条件が与える影響を調査し、反応効率の向上要因を追究している。水相と流路チューブとの間に形成される反応溶液薄膜での高効率光照射の効果、反応溶液相内部での高速混合の効果、さらに、反応溶液相と水相との界面における入射光の反射に基づく反応溶液相内への光の残留の効果（光閉じ込め効果）が相乗的に影響し、反応の効率化をもたらしていることを実験的に明らかにしている。さらに、二相交互流下での生産量が単一相流下での生産量を上回ることも証明している。

第三章では、第二章で得られた知見を基に、窒素ガスと反応溶液との二相交互流による反応効率の向上を検討した。水の場合と同様に、反応効率が向上し、その要因が薄膜効果、混合効果、光閉じ込め効果の3つであることを明らかにして

いる。窒素ガスを使用することにより、反応操作が簡便になり、また使用できる反応剤の種類が拡大されることを利点に挙げている。

第四章では、不活性物質としての水および窒素ガスの評価を行い、いずれも有効に働くと結論付けている。

第五章では、窒素ガスを利用した二相交互流下で種々の光反応検討し、光ヒドロアミノ化反応などで反応の高効率化を達成している。

本博士論文の成果は、有機光反応を利用した製造プロセスの実用化へ向けた重要な知見を与えるものと考えられる。

氏名	中野百恵
----	------

(論文審査結果の要旨)

本論文は、省スペース・省エネルギーを可能とする次世代フローマイクロリアクターの特徴を活用し、高効率な有機光反応をもたらす新手法の開発の成果について作成された。フローマイクロリアクターは微小空間での化学反応器であり、その光路長が短いため、工場などで使用される大きな反応器と比べて、より均一にリアクター内の基質分子に光が照射され、高効率な光反応が可能となる。反応溶液と不活性相として反応に全く関与しない水とを交互に送液した、マイクロリアクターでしか作製し得ない二相交互流を使用し、反応溶液のみを送液する単一相流と比較して短時間で原料転化率・生成物収率が向上する現象が既に報告されていた。本博士論文では、二相交互流による反応効率の向上の要因を明らかにすることを主な目的として研究を行い、以下の成果を得た。

1. ハイスピードカメラ搭載の実体顕微鏡による観察、および、水相の長さを変化させる実験より、反応溶液薄膜層の形成が反応効率の向上をもたらしていることを明らかにした。また、溶媒の粘度と反応効率の関係から反応溶液相内の高速な混合により反応効率が向上していることが証明された。さらに、流通させていない状態で単一相と交互二相の反応効率を比較した実験から、界面での光の反射により反応溶液相内に光が残留する光の閉じ込めも反応効率の向上に関与していることが明らかにされた。
2. 反応溶液相長を伸長することにより、交互二相フローモードが単一フローモードの生産量を上回ることを実証した。
3. 分液操作が不要で、水に不安定な反応剤も利用できる窒素ガスを不活性相とした交互二相フローモード下での反応効率の向上を実現し、その要因について明らかとした。さらに、様々な光反応への適用を達成した。

以上のように、本論文では、二相交互流がもたらす有機光反応の反応効率の向上要因を明らかにし、単一相流を超える生産性を達成した。以上の結果は、有機光反応で考慮に入れられていなかった新現象を明らかにしており、学術的研究として高く評価できる。また、有機光反応の実用化への足掛かりとなる成果であり、マイクロフロー化学の発展に貢献していると認められる。よって、審査委員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。