

論文内容の要旨

博士論文題目 マイクロリアクターを用いた不斉光反応の効率性に関する研究

氏名 寺尾 公維

【背景】

光反応は熱反応では合成が困難な化合物を短段階かつ容易に合成できることからその利用の可能性が様々に示されており、特に不斉光反応は熱的な不斉反応を補完する重要な反応であることから、これまでに多くの研究がなされてきた。このような光反応の有用性は既に示されている一方で、工業プロセス上においてその利用が困難であるという課題があった。

【目的】

本研究では光反応の有用性とそのプロセス上の利用の困難さを背景に、マイクロリアクターの利用によって簡便かつ効率的な不斉光反応を開発し、不斉光反応の合成プロセスへの利用に貢献することを目的とした。

【結果】

第1章では、緒言としてマイクロリアクターの基本的な特徴と、熱反応および光反応への利用についてこれまでの報告例とともに紹介し、本研究の意義について言及した。

第2章では、メントール誘導体を不斉補助基としたシクロヘキセノンとシクロペンテンとの不斉[2+2]光付加環化反応について、マイクロリアクターへと適用した。この反応は反応温度に大きく影響を受けることから、マイクロリアクターを用いたその精密な制御によって、高生産性、省エネルギー性に加え高選択性を有する効率的な不斉光反応が実現可能ではないかと考え、検討を行った。反応系を拡大した場合、温度の不均一性に起因する選択性の低下が懸念されるが、マイクロリアクターを用いることでその影響を抑制し、高い選択性が得られた。また、マイクロリアクターではバッチ型反応器では反応が進行しない高濃度条件下でも反応が進行し、高い生産性を与えた。さらに、最小のオレフィンであるエチレンを反応試薬として用いたとき、エチレンガスと反応溶液がマイクロリアクター内でスラグ流状態を形成し、これに起因すると考えられる高いエネルギー効率性が得られた。

第3章では第2章で得られた結果から、マイクロリアクター内のスラグ流状態によって光反応がさらに高い効率性を示すことが示唆されたことから、不斉

Paternò-Büchi 型反応を新たなモデル反応として、不活性試薬とのスラグ流状態を検討した。窒素ガスとのスラグ流状態では窒素ガスの反応溶液への溶解や、背圧のコントロールの困難さから再現性がうまく得られなかった。そのことから、より取り扱いが容易である水と反応溶液とのスラグ流状態を検討した結果、通常の一相流状態よりも高い生産性、エネルギー効率性が得られた。この結果はスラグ流状態の流体に光を照射することによる光の拡散、液相の薄膜、セグメント内の攪拌、セグメント内の光の閉じ込めといった効果によるものと考えられる。

【結論】

本研究では不斉光反応を様々な条件下で行い、マイクロリアクターの特性を利用した簡便かつ効率的な不斉光反応の開発に成功した。特に不活性試薬によるスラグ流条件は、光反応を効率化する手法として新たなツールを与えるものである。本研究は今後の光反応の更なる発展に伴ってそのスケールアップが重要となる状況で、重要な知見となると考えている。

(論文審査結果の要旨)

光反応は熱反応では合成が困難な化合物を容易に合成できる有用な反応であるものの、工業プロセスへの応用には大きな制限を受けているのが現状である。この問題を解決する手法として、マイクロリアクターと呼ばれる微小反応器が注目されている。本論文では各種マイクロリアクターを用いてより制御が困難とされる不斉光反応を行い、その有用性について、選択性、生産性、エネルギー効率性の観点から議論するとともに、マイクロリアクターを利用したさらなる効率的な光反応法の開発を行い、以下の成果を得た。

1. 温度の不均一性の抑制による高選択的不斉光反応

反応温度に大きく影響を受ける不斉[2+2]光付加環化反応に着目し、マイクロリアクターを用いることで外部環境による温度の不均一性を最小限に抑え、従来の反応器よりも高い選択性を発現することに成功した。

2. 高濃度、高吸光度条件下での高生産性、高選択的不斉光反応

不斉[2+2]光付加環化反応を高濃度条件下で行い、バッチ型反応器では進行しない高濃度条件でもマイクロリアクターを用いた効率的な光照射によって反応が進行し、高い生産性を与えることを実証した。また、高い吸光係数を有する添加物を加えることでバッチ型反応器では反応が進行しなくなる一方で、マイクロリアクターを利用した光照射では反応が進行し、これまでにない高い選択性を有する反応の創成に成功した。

3. 光源のエネルギーを効率良く利用した不斉光反応

マイクロキャピラリーリアクターを用いて気液二相系での不斉[2+2]反応を行い、短い照射時間と高いエネルギー効率性が得られることを示した。さらにこの結果からマイクロリアクター内で気液二相状態を作り出すことによって光反応が大きく促進される可能性が示唆された。

4. 二相流条件下での高効率的な不斉光反応

不斉 Paternò-Büchi 型光反応を利用し、水や窒素といった反応に関与しない不活性試薬と反応溶液の二相流状態をマイクロリアクター内に作り出すことによって、その反応効率が大きく向上することを見出した。

以上のように、本研究ではマイクロリアクターを利用することによって、こ

れまでになかった選択性、生産性、エネルギー効率を有する不斉光反応を達成した。本研究の成果は従来利用が困難とされていた不斉光反応に対してマイクロリアクターの利用が有利に働くことを示し、医薬品・天然物合成等の有機合成化学分野におけるプロセス化学に新たな手法を提案するものであり、学術的、産業的研究として高く評価でき物質科学の発展に大きく貢献しているものと認められる。よって、審査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。