

様式 C - 7 - 1

平成27年度科学研究費助成事業（科学研究費補助金）実績報告書（研究実績報告書）

1. 機関番号

1	4	6	0	3
---	---	---	---	---

 2. 研究機関名 奈良先端科学技術大学院大学

3. 研究種目名 基盤研究(B) (一般) 4. 研究期間 平成27年度～平成29年度

5. 課題番号

1	5	H	0	3	5	4	4
---	---	---	---	---	---	---	---

6. 研究課題名 インテリジェントセンサを集積化したマイクロフロー有機光反応システムの開拓

7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
6 0 1 5 2 5 9 2	カキウチ キヨミ 垣内 喜代三	物質創成科学研究科	教授

8. 研究分担者

研究者番号	研究分担者名	所属研究機関名・部局名	職名
5 0 3 1 4 5 3 9	トクダ タカシ 徳田 崇	物質創成科学研究科	准教授

9. 研究実績の概要

本研究では、フローリアクターを利用した高効率な光反応を達成するとともに、オンタイムでの反応結果を解析可能な有機光反応システムを開発することを目的としている。これまでの検討において、マイクロリアクター内において意図的に反応不活性な試薬（窒素あるいは水）を加えて二相系スラグ流を形成させた上で有機光反応を行うと、一相系の結果よりもさらに反応が加速することを見出している。本年度は、この特異な現象の解明を目指した。また、本研究では、反応結果をオンタイムで解析するために、CMOSインテリジェントセンサを集積化したマイクロフローリアクターシステムの構築を目指しており、本年度は、センサ制御システムの改善と新設計フローセルによる精度向上を実現した。有機光反応の検討では、前年度とは異なる反応系でも高速な反応が確認されたことから、スラグ流とすることが高速の光反応の進行に有効であることを確認した。さらに、屈折率の高い溶媒を利用すると、より高速に反応が進行したことから、有機溶媒相に光が閉じ込められる効果が有効に作用していることを示唆する結果を得た。さらに、高濃度の溶液でも反応の加速が確認できたことから、得られる生成物の量も十分に向上させることが期待でき、本手法が産業プロセスへ展開可能であることも見出した。加えて、CMOSセンサシステムを利用した不斉計測においては、前述の新型フローセルにより、セル容量を低減しながら光路長の増大を実現し、特に溶液置換時のノイズの低減に成功した。

10. キーワード

- | | | | |
|-------------------|-----------------------|-----------------|-----------|
| (1) 不斉[2+2]光付加環化 | (2) 不斉Paterno-Buchi反応 | (3) キャピラリーリアクター | (4) スラグ流 |
| (5) CMOS半導体集積回路技術 | (6) オンタイム計測 | (7) マイクロ・ナノデバイス | (8) 有機光反応 |

11. 現在までの進捗状況

(区分)(2) おおむね順調に進展している。

(理由)

マイクロリアクターを用いた光反応においては、マイクロリアクターでのみ形成可能なスラグ流の特性を積極的に利用することで、反応のさらなる加速を達成するとともに、その理由についてかなり明らかにすることができた。また、オンライン計測デバイスについても、偏光分析イメージセンサの制御システムの改善によるフィッティング性能の向上に加え、新しいフローセルによる光路長の拡大とデッドボリュームの縮小による計測反応性の向上を得た。一方、計測系の向上に伴い、あらたなセンサ設計上の課題を明らかにすることができた。以上より、おおむね順調に進展している。

12. 今後の研究の推進方策

(今後の推進方策)

これまでの検討において、光反応にマイクロフローリアクターが極めて有効であるという知見が得られたことから、今後は光反応の生産性について検討していく予定である。特にスラグ流を積極的に利用することは、反応の加速が達成できているもののスラグ流形成により、単位時間当たりの基質の溶液の流量は減少してしまう。そのため条件によっては生産量が一相系よりも減少してしまう。そこで、様々な反応条件(温度、溶媒、光源など)を検討し、マイクロフローリアクターを導入することによる生産性の優位性について詳細に検討する。さらに、現在不活性試薬には水を用いているため、検討できる反応に温度の制約がある。そこで、種々の温度でもスラグ流条件で反応が検討できるよう、不活性試薬の種類についても検討を行う。また、オンライン計測については、平成27年度のシステム改善に伴って新たに明らかとなったセンサの設計上の課題である拡散キャリアによる計測制度の制限を解決するための新しいCMOSセンサ設計に取り組み、さらなる性能向上の実現を目指す。

13. 研究発表(平成27年度の研究成果)

(雑誌論文) 計(2)件/うち査読付論文 計(1)件/うち国際共著論文 計(0)件/うちオープンアクセス 計(0)件

著者名		論文標題				
西山靖浩、水野一彦		フローマイクロリアクターを利用した高効率・高選択的なジアステレオ区別有機光反応				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
有機合成化学協会誌	有	73	2 0 1 5	460-468	-	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)						
10.5059/yukigoseikyokaisi.73.460						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

著者名		論文標題				
西山靖浩、垣内喜代三		フローマイクロリアクターを利用した有機光反応の高効率化				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
光化学	無	46	2 0 1 5	169-172	-	
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)						
なし						
オープンアクセス						
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難						

(学会発表) 計(8)件/うち招待講演 計(0)件/うち国際学会 計(2)件

発表者名		発表標題	
本田真彬、竹原浩成、竹原宏明、野田俊彦、笹川清隆、徳田 崇、西山靖浩、垣内喜代三、太田 淳		マイクロリアクタ向け偏光分析CMOSイメージセンサの機能向上	
学会等名	発表年月日	発表場所	
映像情報メディア学会年次大会2015	2015年08月26日～ 2015年08月28日	東京理科大学葛飾キャンパス(東京都・葛飾区)	

発表者名	発表標題	
Yasuhiro Nishiyama, Momoe Nakano, Kimitada Terao, Kiyomi Kakiuchi	Highly Efficient Paterno-Buchi Reaction using Flow Microreactor	
学会等名	発表年月日	発表場所
2015年光化学討論会	2015年09月09日 ~ 2015年09月11日	大阪市立大学 杉本キャンパス(大阪府・大阪市)

発表者名	発表標題	
西山靖浩、中野百恵、寺尾公維、垣内喜代三	マイクロリアクターの特異な反応場を利用した高効率有機光反応	
学会等名	発表年月日	発表場所
第3回有機光化学研究会	2015年11月26日 ~ 2015年11月27日	芦原温泉まつや千千(福井県・あわら市)

発表者名	発表標題	
Yasuhiro Nishiyama, Kimitada Terao, Kiyomi Kakiuchi	Highly efficient organic photoreactions in flow microreactors under slug-flow conditions	
学会等名	発表年月日	発表場所
2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)(国際学会)	2015年12月15日 ~ 2015年12月20日	Honolulu(USA)

発表者名	発表標題	
Yasuhiro Nishiyama, Kimitada Terao, Kiyomi Kakiuchi	Highly efficient asymmetric photoreactions by flow microreactors	
学会等名	発表年月日	発表場所
2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)(国際学会)	2015年12月15日 ~ 2015年12月20日	Honolulu(USA)

発表者名	発表標題	
本田眞彬、中塚篤志、中野百恵、竹原宏明、野田俊彦、笹川清隆、徳田崇、西山靖浩、垣内喜代三、太田 淳	マイクロリアクタ用不斉分析のための偏光計測イメージセンサ	
学会等名	発表年月日	発表場所
日本光学会情報フォトンクス研究グループ第14回関西学生研究論文講演会	2016年03月09日	京都工芸繊維大学(京都府・京都市)

発表者名	発表標題	
中塚篤志、本田眞彬、中野百恵、竹原宏明、野田俊彦、笹川清隆、徳田崇、西山靖浩、垣内喜代三、太田 淳	マイクロリアクタ向け偏光計測CMOSイメージセンサの性能向上	
学会等名	発表年月日	発表場所
平成28年電気学会全国大会	2016年03月16日～ 2016年03月18日	東北大学川内北キャンパス(宮城県・仙台市)

発表者名	発表標題	
中野百恵、寺尾公維、西山靖浩、垣内喜代三	フローマイクロリアクターを利用した高効率な有機光反応の開発	
学会等名	発表年月日	発表場所
日本化学会第96春季年会	2016年03月24日～ 2016年03月27日	同志社大学京田辺キャンパス(京都府・京田辺市)

(図書) 計(0)件

著者名	出版社		
書名	発行年	総ページ数	

14. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

(出願) 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	出願年月日	国内・外国の別

(取得) 計(0)件

産業財産権の名称	発明者	権利者	産業財産権の種類、番号	取得年月日	国内・外国の別
				出願年月日	

15. 科研費を使用して開催した国際研究集会

(国際研究集会) 計(0)件

国際研究集会名	開催年月日	開催場所

16. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

(1) 国際共同研究: -

17. 備考

奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 反応制御科学研究室
<http://mswebs.naist.jp/LABs/kakiuchi/index-j.html>