

様 式 C - 7 - 1

## 平成 2 8 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 新学術領域研究（研究領域提案型） 4. 研究期間 平成 2 8 年度～平成 2 9 年度
5. 課題番号 

1	6	H	0	1	1	5	4
---	---	---	---	---	---	---	---
6. 研究課題名 マイクロフローを利用した革新的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

## 9. 研究実績の概要

フローマイクロリアクター中での不斉 [ 2 + 2 ] 光付加環化反応を行い、有機溶媒一相系の反応だけでなく、意図的に水を不活性試薬として導入した有機相と水相からなるセグメントフロー条件下で反応を検討した。その結果、一相系でもバッチ型反応器に比べて加速したことに加え、セグメントフロー条件にするとさらに反応が加速し、最高で 2 倍加速することを見出ししている。

この要因を明らかにするために、キラル補助基を含まないベンゾイルギ酸エチルエステルと 2, 3 - ジメチル - 2 - プテンとの同様のパテルノ - ビューヒ型 [ 2 + 2 ] 光付加環化反応をモデル反応として、フローモード効果についてより詳細に検討を行った。用いる溶媒、その粘度と屈折率、反応時間、温度、濃度などのパラメータを系統的に調査した結果、屈折率の違いによる光閉じ込め効果が、フローマイクロリアクターを用いた光反応の高効率化の大きな要因として働いているとの仮説を得た。

センサの開発については、偏光分析性能の制限要因となっていた、偏光分析 CMOS イメージセンサにおける拡散キャリアの問題、およびデータ記録システムにおけるクロストークの問題を詳細に検討した。そのうえで、キャリア拡散の影響を抑制した新しい偏光分析 CMOS イメージセンサを設計・試作し、クロストークを抑制したシステムと組み合わせてインライン不斉分析システムに組み込んだ。溶媒系の見直しなどの実験系の改善を含め、大幅な計測データの安定度向上に成功した。

## 10. キーワード

(1) フローマイクロリアクター	(2) 有機光反応	(3) 不活性試薬	(4) 二相系セグメントフロー
(5) CMOSイメージセンサ	(6) オンタイム有機光反応システム	(7)	(8)

## 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)

以前にフローマイクロリアクターを用いた有機光反応の高効率化には、不活性試薬を用いたスラグフローモードが有効であることを見出していたが、今回その一般性を確立するとともに、詳細なパラメータ解析により、光閉じ込め効果が有効に働いているという仮説を得たことは、次年度のこの仮説の立証へとつながる成果となっている。  
また、オンタイム有機光反応システムの開発でも、より精度の高い不斉計測センサへの改良の作成が達成され、フローマイクロリアクターにおける反応状況のin situ(その場)計測において、これまでより不安定性を抑制した有効なデータ取得が期待される。

## 12. 今後の研究の推進方策

(今後の推進方策)

他の有機光反応にも展開し、光閉じ込め効果の実証とともに、さらなる有機光反応の効率化を目指す。例えば、生成物の単離がより簡便な不活性試薬としての窒素ガスや、イオン性液体を用いた反応も検討する。  
平成28年度に新規開発・導入した偏光分析CMOSイメージセンサの特性を生かした不斉度モニタリングの高性能化に加え、特定波長の光に対する吸光度を同時計測する光学系の拡充を行う。これらの機能向上により、反応の進行状況(転化率)と不斉度を同時にモニタリングできると期待される。

## 13. 研究発表 (平成 28 年度の研究成果)

〔雑誌論文〕 計 (1) 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				
Momoe Nakano, Yasuhiro Nishiyama, Hiroki Tanimoto, Tsumoru Morimoto, and Kiyomi Kakiuchi		Remarkable Improvement of Organic Photoreaction Efficiency in the Flow Microreactor by the Slug Flow Condition Using Water				
雑 誌 名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Org. Process Res. Dev.	有	20	2016	1626-1632	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
DOI: 10.1021/acs.oprd.6b00181						
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 (10) 件 / うち招待講演 計 (0) 件 / うち国際学会 計 (1) 件

発 表 者 名		発 表 標 題	
中野百恵、西山靖浩、垣内喜代三		水を利用したスラグフローによる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	
第37回光化学若手の会	2016年06月17日 ~ 2016年06月19日	アイアイランド (大阪府・四條畷市)	

発 表 者 名		発 表 標 題	
中野百恵、西山靖浩、垣内喜代三		マイクロリアクターを利用した有機光反応における高生産性手法の開発	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所	
反応集積化が導く中分子戦略高次生物機能分子の創製 第2回新学術領域「中分子戦略」若手シンポジウム	2016年08月19日 ~ 2016年08月20日	ニュー砂丘荘 (鳥取県・鳥取市)	

発表者名	発表標 題	
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	偏光計測CMOSイメージセンサを用いたマイクロリアクタ向け不斉反応計測デバイスの性能向上	
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2016	2016年08月31日～ 2016年09月02日	三重大学工学部（三重県・津市）

発表者名	発表標 題	
中野百恵、西山靖浩、垣内喜代三	Highly efficient organic photoreactions under slug flow conditions in flow microreactors	
学会等名	発表年月日	発表場所
2016年光化学討論会	2016年09月06日～ 2016年09月08日	東京大学駒場キャンパス（東京都・目黒区）

発表者名	発表標 題	
Yasuhiro Nishiyama, Momoe Nakano, Jiro Noguchi, Kiyomi Kakicuhi	Improvement of Photoreactions Efficiency in Flow Microreactors under Slug Flow Conditions	
学会等名	発表年月日	発表場所
The 10th International Symposium on Integrated Synthesis (ISONIS-10) (国際学会)	2016年11月18日～ 2016年11月19日	淡路夢舞台国際会議場（兵庫県・淡路市）

発表者名	発表標 題	
西山靖浩、徳田崇、垣内喜代三	マイクロフローを利用した革新的有機光反応システムの開拓	
学会等名	発表年月日	発表場所
反応集積化が導く中分子戦略高次生物機能分子の創製 第3回公開成果報告会	2017年01月28日～ 2017年01月29日	早稲田大学西早稲田キャンパス（東京都・新宿区）

発表者名	発表標 題	
中野百恵、野口次郎、西山靖浩、垣内喜代三	フローマイクロリアクター内での不活性試薬を用いた高効率な有機光反応	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
反応集積化が導く中分子戦略高次生物機能分子の創製 第3回 新学術領域「中分子戦略」若手シンポジウム	2017年03月07日 ~ 2017年03月08日	聖護院御殿荘（京都府・京都市）

発表者名	発表標 題	
宮崎駿佑、中塚篤志、中野百恵、春田牧人、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不斉分析用偏光分析CMOSイメージセンサの消光性能向上	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
平成29年電気学会全国大会	2017年03月15日 ~ 2017年03月17日	富山大学五福キャンパス（富山県・富山市）

発表者名	発表標 題	
中野百恵、西山靖浩、垣内喜代三	Synthesis of fluorine compounds at interface of two phase flow in flow microreactors	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
日本化学会第97春季年会	2017年03月16日 ~ 2017年03月19日	慶應大学日吉キャンパス（神奈川県・横浜市）

発表者名	発表標 題	
野口次郎、中野百恵、西山靖浩、垣内喜代三	偏光計測CMOSイメージセンサを用いたマイクロリアクタ向け不斉反応計測デバイスの性能向上	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
日本化学会第97春季年会	2017年03月16日 ~ 2017年03月19日	慶應大学日吉キャンパス（神奈川県・横浜市）

〔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>