

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）

| | | | | |
|-----------|----|---------------|------|-----------|
| 所属研究機関名称 | | 奈良先端科学技術大学院大学 | 機関番号 | 1 4 6 0 3 |
| 研究 代表者 | 部局 | 物質創成科学研究科 | | |
| | 職 | 教授 | | |
| | 氏名 | 垣内 喜代三 | | |

1. 研究種目名 基盤研究(B)(一般) 2. 課題番号 15H03544

3. 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

4. 研究期間 平成 2 7 年度 ~ 平成 2 9 年度 5. 領域番号・区分 -

6. 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、オンタイムで反応結果を解析可能な有機光反応インライン解析システムを開発することを目的としている。

これまでの検討から、マイクロリアクター内において意図的に反応に不活性な試薬（窒素や水）を加えて二相系スラグ流を形成させ有機光反応を行うと、単一相系での反応結果に比べて反応がはるかに加速されることを見出している。本年度は、この特異な現象を、使用した有機溶媒、不活性試薬、フロー流路チューブの物理的パラメータとの関連性の観点から解明することを目指した。その結果、有機反応相の溶媒と、反応不活性相試薬やフロー流路チューブとの間の屈折率差が大きいほど反応効率が大きく向上することが判明した。この屈折率差により、照射した光が部分的に有機反応相内に閉じ込められる作用が影響しているものと考察した。さらに、蛍光電子顕微鏡観察により、一部の反応不活性相を用いた反応では有機反応相の薄膜が形成されていることも観測し、薄膜が反応効率向上へわずかながらも影響していることが示唆された。

また、本研究では、反応成績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。このセル容量を低減化した新型フローセルを用いることにより、光路長を増大させることを実現できた一方で、溶液置換時のノイズの低減化に成功した。

7. キーワード

マイクロ・ナノデバイス CMOSセンサ マイクロフロー 有機光反応 オンタイム有機光反応システム

8. 現在までの進捗状況

区分 (3) やや遅れている。

理由
マイクロリアクター内において意図的に反応に不活性な試薬（窒素や水）を加えて作製した二相系スラグ流環境が、有機光反応の反応効率向上に与える効果の要因の解明に注力した。不活性試薬相の一つとして一種のイオン液体を検討した際、反応基質が有機反応相だけでなくイオン液体相にも大きく溶解することが判明し、不活性相として利用できるイオン液体の選定に時間を要した。

また、新たに設計・試作したCMOSセンサが、当初の予想を上回るノイズを発生し、本研究で要求される精度を得るために、センサ駆動条件や読み出しシステムの回路改善を行う必要があった。改善の結果、ノイズレベルを低減することができた。

最終的に、イオン液体を含めた種々の不活性相を用いたスラグ流環境を作り出すことができ、有機反応相との屈折率が収率向上の大きな要因となっていることを明らかとした。

2 版

9. 今後の研究の推進方策

マイクロリアクターでの有機光反応の高効率化に、スラグ流条件が極めて有効であること、さらにその主要因が屈折率差によりもたらされる光閉じ込め作用であることを明らかにすることができた。今後は、光反応の生産性向上を検討していく予定である。また、本手法が、特定の反応ではなく、有機光反応全般に適用可能な普遍的な合成ツールであることを実証するために、様々な光反応へ展開する。

また、オンライン計測に関して、前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精度の制限を解決するための新しいICMOSセンサ設計に取り組み、更なる性能の向上を実現する。また、セル形状についてもさらなる最適化を行う予定である。

10. 研究発表（平成28年度の研究成果）

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著論文 0件 / うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Momoe Nakano, Yasuhiro Nishiyama, Hiroki Tanimoto, Tsumoru Morimoto, Kiyomi Kakiuchi | 4. 巻 20(9) |
| 2. 論文標題 Remarkable Improvement of Organic Photoreaction Efficiency in the Flow Microreactor by the Slug Flow Condition Using Water | 5. 発行年 2016年 |
| 3. 雑誌名 Organic Process Reseach &Development | 6. 最初と最後の頁 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 | 査読の有無 有 |
| 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 | 国際共著 - |

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 西山靖浩 | 4. 巻 61(9) |
| 2. 論文標題 フローマイクロリアクターを利用した高効率なジアステレオ区別有機光反応 | 5. 発行年 2016年 |
| 3. 雑誌名 ケミカルエンジニアリング | 6. 最初と最後の頁 643-648 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 有 |
| 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 | 国際共著 - |

| | |
|--|--------------------|
| 1. 著者名 西山靖浩、水野一彦、垣内喜代三 | 4. 巻 46(12) |
| 2. 論文標題 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 | 5. 発行年 2017年 |
| 3. 雑誌名 ファインケミカル | 6. 最初と最後の頁 5-14 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 有 |
| 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 | 国際共著 - |

| | |
|---|----------------------|
| 1. 著者名 中野百恵、野口次郎、西山靖浩、垣内喜代三 | 4. 巻 63(2) |
| 2. 論文標題 フローマイクロリアクターの二相交互流を駆使した有機光反応の新技术 | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 ケミカルエンジニアリング | 6. 最初と最後の頁 98-104 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 査読の有無 無 |
| 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 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 Yasuhiro Nishiyama, Yasumasa Suzuki, Momoe Nakano, Kiyomi Kakiuchi |
| 2. 発表標題 Control of organic photoreactions by manipulating reaction fields |
| 3. 学会等名 Pre-Symposium of IUPAC Photochemistry in Hiroshima (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2016年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Yasuhiro Nishiyama, Momoe Nakano, kimitada Terao, Kiyomi Kakiuchi |
| 2. 発表標題 HIGHLY EFFECTIVE SYNTHETIC METHOD FOR THE ORGANIC PHOTOREACTIONS BY UNIQUE FLOW MODE IN FLOW MICROREACTORS |
| 3. 学会等名 26th IUPAC International Symposium on Photochemistry (国際学会) |
| 4. 発表年 2016年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 中野百恵、西山靖浩、垣内喜代三 |
| 2. 発表標題 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 |
| 3. 学会等名 第37回光化学若手の会 |
| 4. 発表年 2016年 |

2 版

| |
|--|
| 1. 発表者名 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 |
| 2. 発表標題 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 |
| 3. 学会等名 映像情報メディア学会年次大会2016 |
| 4. 発表年 2016年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Momoe Nakano, Yasuhiro Nishiyama, Kiyomi Kakiuchi |
| 2. 発表標題 Highly efficient organic photoreactions under slug flow conditions in flow microreactors |
| 3. 学会等名 2016年光化学討論会 |
| 4. 発表年 2016年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Yasuhiro Nishiyama, Momoe Nakano, Jiro Noguchi and Kiyomi Kakiuchi |
| 2. 発表標題 Improvement of Photoreactions Efficiency in Flow Microreactors under Slug Flow Conditions |
| 3. 学会等名 The 10th International Symposium on Integrated Synthesis(ISONIS-10) (国際学会) |
| 4. 発表年 2016年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 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 |
| 2. 発表標題 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 |
| 3. 学会等名 H29年電気学会全国大会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Momoe Nakano, Yasuhiro Nishiyama, Kiyomi Kakiuchi |
| 2. 発表標題 Synthesis of fluorine compounds at interface of two phase flow in flow microreactors |
| 3. 学会等名 日本化学会第97春季年会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 野口 次郎, 中野 百恵, 西山 靖浩, 垣内 喜代三 |
| 2. 発表標題 フローマイクロリアクターでのスラグ流を利用した高効率有機光反応手法の開発 |
| 3. 学会等名 日本化学会第97春季年会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 垣内喜代三 |
| 2. 発表標題 有機光反応の有用性とマイクロリアクターを利用した光反応の高効率化 |
| 3. 学会等名 第66回和歌山県化学技術者協会総会（招待講演） |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 野口次郎、中野百恵、西山靖浩、垣内喜代三 |
| 2. 発表標題 不活性相を用いたスラグフローによる高効率な有機光反応の開発 |
| 3. 学会等名 第38回光化学若手の会 |
| 4. 発表年 2017年 |

2 版

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 中野百恵、西山靖浩、垣内喜代三 |
| 2. 発表標題 マイクロリアクターの二相系界面を利用した有機光反応 |
| 3. 学会等名 第38回光化学若手の会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 垣内喜代三 |
| 2. 発表標題 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 |
| 3. 学会等名 第31回フロー・マイクロ合成研究会 公開講演会（招待講演） |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 野口次郎、中野百恵、西山靖浩、垣内喜代三 |
| 2. 発表標題 交互流内の屈折率の差を利用したフローマイクロリアクター中における有機光反応の高効率化 |
| 3. 学会等名 2017年光化学討論会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 中野百恵、西山靖浩、垣内喜代三 |
| 2. 発表標題 有機/水二相スラグ流による[2+2]光環化反応 |
| 3. 学会等名 第34回有機合成化学セミナー |
| 4. 発表年 2017年 |

〔図書〕 計0件

1 1 . 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

計0件（うち出願0件 / うち取得0件）

1 2 . 科研費を使用して開催した国際研究集会

計0件

1 3 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

-

1 4 . 備考

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