

2. 新規な高効率光反応技術の開発:フローマイクロリアクター新技術

管路内径がマイクロ～ミリメートルサイズの連続流通式化学反応器であるフローマイクロリアクターは、省エネルギー・省スペースに加え、規模の小ささから安全であることが注目され、特に医薬品などのファイン・スペシャリティケミカルズ合成の分野で活用が進んでいます。フラスコ反応と比較して極めて小さいことに起因して、

- ① エネルギー効率が極めて高く、結果として効率よく熱を伝え、また、効率よく熱を逃がすことが可能である
- ② 高速な混合が可能となり、効率的な攪拌効果が期待できる
- ③ フラスコでは困難な層流や交直流といった特殊な反応場を容易に作り出せる
- ④ 流量調節や温度制御が容易である
- ⑤ 比表面積が大きく、界面での反応が効率良く起こる
- ⑥ システムの小型化、集積化による省スペース化できる

などの利点を有しています。さらに、

- ⑦ 目的生成物が連続的に流出しリアクター内に留まらないため、副反応や二次反応を抑えられる

といった特長も持ちます。特に光反応は光の通路の長さ(光路長)に大きく影響されるため、極微小反応空間であるマイクロリアクターと大変相性がいいです。

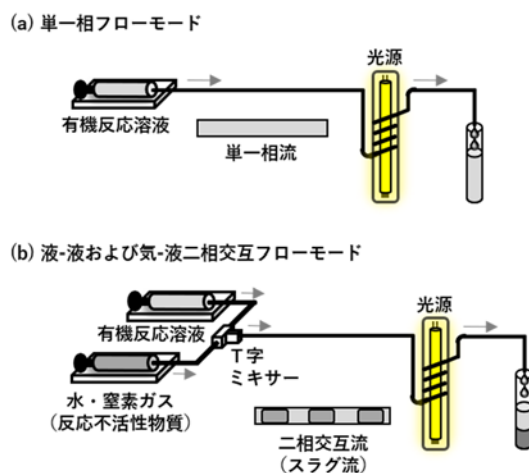


図12.

これまでのマイクロリアクターを利用した光反応は、単に有機反応液を流通させ光照射するものでした(図12a、単一相フロー)。それに対して、当研究室では、有機反応液相と、反応には全く関与しない(反応に不活性な)水や窒素ガスを意図的に流通させて作製した二相交互流環境が、光反応の効率(原料の転化率、生成物の収率)

を大きく向上させることを見出しました(b)。混ざり合わない二つの相(例えば有機相と水相、有機相と気相)を、適切な流速条件においてマイクロリアクター流路内で合流させると、これら二相が数ミリ単位で交互に流れ(二相交互流)、縞々模様の流れができます。フラスコや試験管などのバッチ型反応器では単に液-液、気-液二相が形成されるだけであり、この流体形式はマイクロリアクターに特有の環境です。

では、なぜ光反応に全く関与しない水や窒素ガスの導入が光反応の反応効率(原料転化率・生成物収率)の向上に繋がったのか。現在までに以下の3つの要因が高効率な光反応をもたらしていることを明らかにしています。まず、交互になった微小な各有機相内で高速な混合が起こることによって効率が上がります(図13a)。次に、反応不活性物質相と流路チューブとの間に形成される有機反応液薄膜中でのより高効率な反応の寄与があります(b)。最後に、有機反応液相と反応不活性物質相との間の界面で入射光が反射し、光が部分的に有機反応液相にとどまる光の閉じ込めが効果的に反応を促進します(c)。3つ目の光閉じ込め効果は、これまで議論されることがなく、我々の研究成果で初めて提唱した効果です。これら3つの要因が相乗的に働くことにより、高効率な光反応が達成されます。

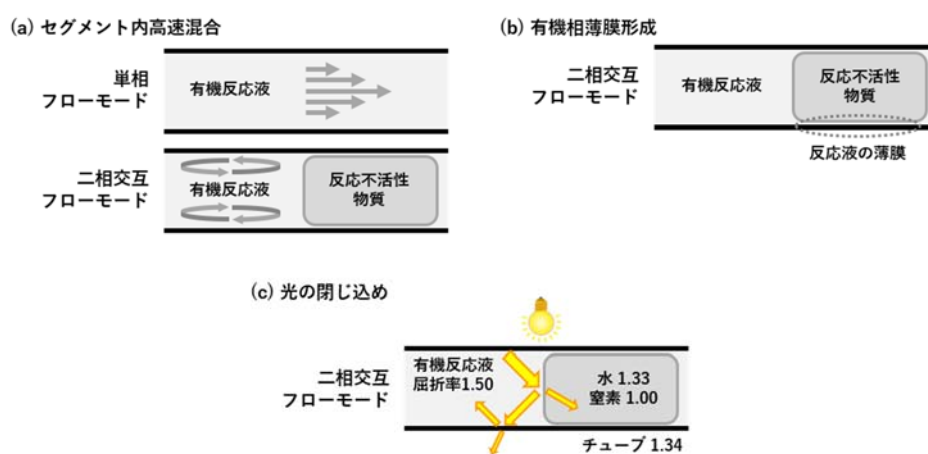


図13.

当研究室で開発した新しいフローモード(二相交互流)を活用することにより、これまで実合成にあまり利用されてこなかった光反応がもっともっと実施されるよう期待しています。

J. Flow Chem., **2014**, 4, 35–39.
Org. Process Res. Dev., **2016**, 20, 1626–1632.
Bull. Chem. Soc. Jpn., **2019**, 92, 1467–1473.