

# サブミリ秒の有機合成： 高速マイクロ混合によりフリース転位に勝つ

Submillisecond organic synthesis: Outpacing Fries rearrangement through microfluidic rapid mixing



左から金 熙珍、井上 圭太、吉田 潤一

金 熙珍 *Heejin Kim*

京都大学大学院 工学研究科 合成・生物化学専攻 特定助教

井上 圭太 *Keita Inoue*

京都大学大学院 工学研究科 合成・生物化学専攻 修士課程

吉田 潤一 *Jun-ichi Yoshida*

京都大学大学院 工学研究科 合成・生物化学専攻 教授

Kyoung-Ik Min<sup>1</sup> Do Jin Im<sup>2</sup> Dong-Pyo Kim<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemical Engineering, POSTECH

<sup>2</sup> Department of Chemical Engineering, Pukyong National University

## Contact

吉田 潤一 **E-mail** : yoshida@sbchem.kyoto-u.ac.jp

**所在地** : 615-8510 京都市西京区京都大学桂

**U R L** : http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/yoshida-lab/

金 熙珍 **E-mail** : kim.heejin.2u@kyoto-u.ac.jp

## マイクロリアクターを用いて 超高速分子内転位反応を自在に制御

極めて寿命の短い反応中間体は、次の反応剤を加え混合する前に分解あるいは異性化するために、有機合成に利用できないことが多かった。そのような短寿命反応中間体を活用して目的とする化学反応を達成するためには、中間体を発生させ捕捉剤と混合・反応させる時間を中間体寿命より短く制御することが必要不可欠である。我々は、数値流体力学に基づき小さな流路の三次元構造を設計し、それを基に耐久性・耐熱性をもつ6つのポリイミドフィルムに特殊レーザーで細い溝を掘り接着する方法で、新規チップ型マイクロリアクターを製作した(CMR、図1)。今回とりあげた反応は、中間体が転位反応を起こして別の中間体に変化するアニオン性フリース転位反応である。製作したCMRを用いて中間体発生反応・混合時間を0.3ミリ秒にすると、転位する前の中間体由来の生成物のみが得られた(図2)。一方、今までのモジュール型マイクロリアクター(MMR)を用いて反応・混合時間を0.6秒にした場合、転位反応した中間体由来の生成物のみが選択的に得られた。このように秒からサブミリ秒オーダーの時間を精密に制御することにより、従来のフラスコでは実現困難な反応制御が達成できた。今回開発した手法は、今後有機合成において広く利用されるようになると期待される。

## Figure and Note

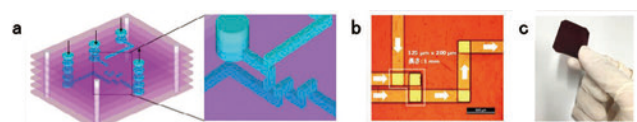
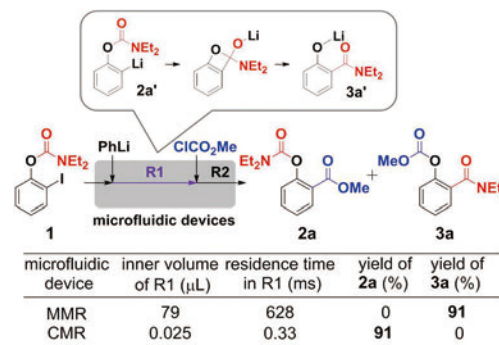


図1：サブミリ秒オーダーの反応制御のため新規製作したチップ型マイクロリアクター(CMR)

(a) 三次元ヘビ状構造を持つマイクロ流路のコンセプト図

(b) マイクロ流路の光学顕微鏡像(スケールバー：500 μm)

(c) 製作したチップ型マイクロリアクターの外観



Data are reported as <sup>1</sup>H NMR yield. 1.05 equiv (for MMR) or 1.2 equiv (for CMR) of PhLi and 1.5 equiv of ClCO<sub>2</sub>Me were used.

図2：新規マイクロリアクターを用いたアニオン性フリース転位反応の制御

新規マイクロリアクターを用いた反応時間をサブミリ秒オーダーにすることで、超高速分子内転位反応が制御できる。



## 分子を操るサイエンス&テクノロジー

### — 有機合成化学の新しい原理の創出・体系化 —

私たちの研究室では、有機合成化学の新しい潮流をめざして、有機活性種化学・マイクロ空間合成化学・有機物質科学など有機化学および関連する幅広い分野での教育研究活動を行っています。本研究は韓国 POSTECH の Dong-Pyo Kim 教授、Pukyong National University の Do Jin Im 助教との共同研究の成果です。

# ニュージーランドのヒ克蘭ギ沈み込み帯の 海溝付近のスロースリップ

Slow slip near the trench at the Hikurangi subduction zone, New Zealand



左から望月 公廣、伊藤 喜宏

伊藤 喜宏 *Yoshihiro Ito*

京都大学 防災研究所 准教授

望月 公廣 *Kimihiro Mochizuki*

東京大学 地震研究所 地震予知研究センター 准教授

Laura M. Wallace<sup>1</sup> Spahr C. Webb<sup>2</sup> 日野 亮太<sup>3</sup> Stuart Henrys<sup>4</sup>

Susan Y. Schwartz<sup>5</sup> Anne F. Sheehan<sup>6</sup>

<sup>1</sup> University of Texas Institute for Geophysics (UTIG)

<sup>2</sup> Lamont-Doherty Earth Observatory (LDEO), Columbia University

<sup>3</sup> 東北大学大学院 理学研究科 地球物理学専攻

<sup>4</sup> GNS Science

<sup>5</sup> Department of Earth and Planetary Sciences, University of California-Santa Cruz

<sup>6</sup> Cooperative Institute for Research in Environmental Sciences, University of Colorado-Boulder

## Contact

伊藤 喜宏 **E-mail** : ito.yoshihiro.4w@kyoto-u.ac.jp

**所在地** : 611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

望月 公廣 **E-mail** : kimi@eri.u-tokyo.ac.jp

**所在地** : 113-0032 東京都文京区弥生 1-1-1

## 沈み込み帯の海底下で発生する スロースリップを海底圧力計で観測

スロースリップはゆっくり地震の一種で、通常の地震と比べてゆっくりと破壊が進行する現象である。東北地方太平洋沖地震直前にもスロースリップは観測されており、スロースリップ域が本震時に再び大きくずれ動いたことが甚大な津波被害の一因にもなった。海底の下で発生するスロースリップの観測は陸上からの観測のみでは難しく、スロースリップの理解は不十分であった。我々はアメリカ・日本・ニュージーランドによる国際共同研究を、ニュージーランド北島の東方沖合のヒ克蘭ギ沈み込み帯で実施し、海底圧力計を用いた観測により2014年9月に発生したスロースリップの地殻変動の観測に成功した。解析の結果、スロースリップの発生域は、これまで陸上の観測網から推定されていたものよりも広範囲に広がり、一部は海側のプレートの沈み込み口付近まで到達していることがわかった。この結果は、従来、プレートの沈み込みにより歪みを蓄積しないと考えられていた沈み込み帯浅部のプレート境界においても、地震を起こしうる歪みが蓄積されている可能性を示すもので、今後、沈み込み帯沿岸部の地震発生ポテンシャルを再評価する上で重要な成果となった。

## Figure and Note

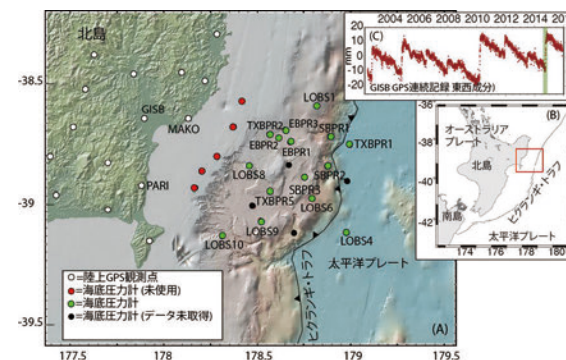


図1：ニュージーランドのヒ克蘭ギ沈み込み帯(B)に設置された海底圧力観測網(A)と陸上 GNSS 観測点で観測されたスロースリップによる地殻変動(C)

解析には緑色の位置に設置された海底圧力計の記録と陸上 GPS 観測点の記録を併せて用いた。

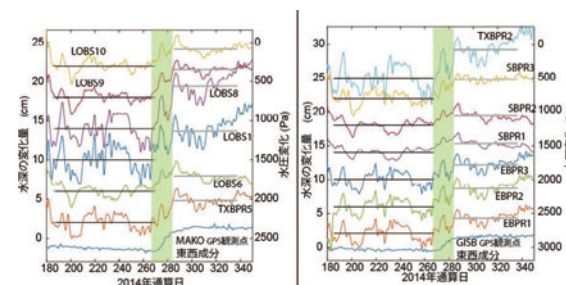


図2：海底圧力計で観測されたスロースリップイベントに伴う海底上下変動すべての海底圧力観測点で2週間弱の間に1.5～5.4cmの海底の隆起が観測された。



## そうだ！海へ行こう！

今回の調査海域では2018年に掘削船舶を用いた海底掘削が行われます。掘削によりスロースリップの断層物質を直接取得することで、地下で発生するスロースリップの地質学・物質科学的理解を進める予定です。陸上および海底の地震・測地観測で得られる観測データと併せて、スロースリップの根底にあるメカニズムの理解を目指します。船に乗って海底観測をしてみたい学生、船はちょっと苦手だけどスロースリップについて調べてみたい学生諸君のプロジェクトへの積極的な参加を心よりお待ちしております。

写真：設置航海時(2014年航海)