

様 式 C - 7 - 1

平成 2 4 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 4 年度～平成 2 5 年度

5. 課 題 番 号

2 4 1 0 6 7 2 9

6. 研究課題名

マイクロフローシステムを用いた有機光反応の革新的手法の開拓

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

本研究では、CMOSインテリジェントセンサーを集積化したマイクロフローリアクターを作製するとともに、それを利用したオンタイム有機光反応システムを開発することを目的とし、それによる高速、高収率、高選択的な有機光反応の創成を目指している。本年度はマイクロフローシステムを様々な有機光反応へと適用するとともに、オンチップ偏光センサーの試作と改良を行った。

有機光反応の検討については、マイクロフローリアクターの優位性や問題点の解明を目的とし、バッチリアクターとの詳細な比較検討を行った。マレイン酸とイソプロピルアルコールとの光付加環化反応においては、バッチリアクターに比べてマイクロリアクター、キャピラリーリアクターともに、収率のみならずエネルギー効率においても優れた結果を与えた。一方、ブテノリドとシクロペンテンとの[2+2]光環化付加反応においては、フローリアクターの外側に置いた光源から光を照射した場合、バッチリアクターに比べ反応時間は短縮できたものの、エネルギー効率においては劣る結果となった。以上の結果から、光源のエネルギーを無駄なく利用するマイクロフロー光反応システムを用いることが、エネルギー効率の優れた反応の達成には不可欠であることが明らかとなった。

オンチップ偏光センサーの試作・改良においては、CMOS半導体集積回路技術による偏光計測センサーを利用したin situ不斉計測システムの構築を目指し、インライン型不斉計測デバイスの小型化と計測機能の向上と超微細半導体プロセスの導入によるセンサー性能の向上を実施した。試作したセットアップでは目的のデータが得られず、計画の変更を余儀なくされた上に計測の不安定さが解消されない問題点が残されているものの、超微細半導体プロセスの導入により、6倍以上の偏光分解能が達成できた。

10. キーワード

- | | | | |
|-----------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| (1) マイクロ・ナノデバイス | (2) 有機光反応 | (3) マイクロリアクター | (4) キャピラリーリアクター |
| (5) オンタイム計測 | (6) CMOS半導体集積回路技術 | (7) オンチップ偏光センサー | (8) 光環化付加反応 |

11. 現在までの達成度

(区分)(2) おおむね順調に進展している。

(理由)

これまでにマイクロリアクター、特にキャピラリーリアクターを利用することで、高効率な光反応が達成可能であることや、優れたエネルギー効率を示す光照射方法について明らかにすることができている。オンライン計測技術については、途中計画の変更を要した上に、計測の不安定さが解消されない問題点が残されているものの、改良型セットアップを利用することで測定の実施が可能となり、以前よりも偏光分解能の向上も達成できている。以上より、おおむね順調に進展していると判断した。

12. 今後の研究の推進方策

(今後の推進方策)

機光反応の効率化については、マイクロリアクター、キャピラリーリアクターを用いて、さらに多様な有機光反応、例えば不斉Paterno-Buchi反応などを検討し、マイクロリアクターを利用する光反応に関する分子設計に対する指針を得ることを目指す。
オンライン計測技術については、上述の試作から得られた知見を基に、計測機能の安定化を第一に解決し、目標である不斉光反応のオンライン計測の達成を目指す。

13.研究発表(平成24年度の研究成果)

(雑誌論文) 計(8)件 うち査読付論文 計(8)件

著 者 名		論 文 標 題						
寺尾 公維		Diastereoselective [2+2] Photocycloaddition of a chiral Cyclohexenone with Ethylene in a Continuous Flow Microcapillary Reactor						
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年				最初と最後の頁
Journal of Flow Chemistry		有	2	2	0	1	2	73-76
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)								
10.1556/JFC-D-12-00005								

著 者 名		論 文 標 題						
寺尾 公維		Diastereodifferentiating [2+2] Photocycloaddition of Chiral Cyclohexenone Carboxylates with Cyclopentene by a Microreactor						
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年				最初と最後の頁
Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry		有	242	2	0	1	2	13-19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)								
10.1016/j.jphotochem.2012.05.021								

著 者 名		論 文 標 題				
会田 森		Microflow photochemistry - a reactor comparison study using the photochemical synthesis of terebic acid as a model reaction				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年		最初と最後の頁
Tetrahedron Letters		有	53	2	0 1 2	5578-5581
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)						
10.1016/j.tetlet.2012.07.143						

著 者 名		論 文 標 題			
Inga Inhulsen		Highly diastereodifferentiating and regioselective [2+2]-photoreactions using methoxyaromatic menthyl cyclohexenone carboxylates			
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
Tetrahedron		有	69	2 0 1 3	782-790
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1016/j.tet.2012.10.074					

著 者 名		論 文 標 題			
西山 靖浩		Diastereoselective [2+2] Photocycloaddition of Chiral Cyclic Enones with Olefins in Aqueous Media Using Surfactants			
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
Molecules		有	18	2 0 1 3	1626-1637
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.3390/molecules18021626					

著 者 名		論 文 標 題			
徳田 崇		CMOS sensor-based miniaturized in-line dual-functional optical analyser for high-speed, in situ chirality monitoring			
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
Sensors and Actuators B:Chemical		有	176	2 0 1 3	1032-1037
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1016/j.snb.2012.09.042					

著 者 名		論 文 標 題				
杉浦 遼		A novel thiochromone-type photolabile protecting group for carbonyl compounds				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年		最初と最後の頁
Tetrahedron		有	69	2	0 1 3	3984-3990
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)						
10.1016/j.tet.2013.03.022						

著 者 名		論 文 標 題				
笹川 清隆		Image sensor pixel with on-chip high extinction ratio polarizer based on 65-nm standard CMOS technology				
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年		最初と最後の頁
Optics Express		有	21	2	0 1 3	11132-11140
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)						
10.1364/OE.21.011132						

(学会発表) 計(17)件 うち招待講演 計(1)件

発 表 者 名	発 表 標 題	
笹川 清隆	On-chip metal wire grid polarizer for CMOS image sensor based on 65-nm technology	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO 2012)	2012年05月06日～2012年05月11日	San Jose Convention Center (San Jose, USA)

発 表 者 名	発 表 標 題	
若間 範充	A polarization analyzing CMOS image sensor with metal wire grid in 65-nm standard CMOS technology	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
International Meeting for Future of Electron Devices	2012年05月09日～2012年05月11日	関西大学(吹田市山手町)

発 表 者 名	発 表 標 題	
若間 範充	偏光分析CMOSイメージセンサによるマイクロ化学システム用in situ不斉計測デバイス	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
バイオ・マイクロシステム研究会	2012年06月11日～2012年06月12日	京都大学百周年時計台記念館(京都市左京区)

発 表 者 名	発 表 標 題	
寺尾 公維	フローリアクター中における立体選択的光反応のオンライン観察システム開発	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第33回光化学若手の会	2012年06月22日～2012年06月24日	草津セミナーハウス(群馬県吾妻郡草津町)

発 表 者 名	発 表 標 題	
寺尾 公維	不斉光反応の制御を指向した反応集積化手法の開発	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
2012年光化学討論会	2012年09月12日～2012年09月14日	東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区)

発 表 者 名	発 表 標 題	
若間 範充	65 nm標準CMOSプロセスを用いた偏光分析CMOSイメージセンサの消光比評価	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
応用物理学会学術講演会	2012年09月11日～2012年09月14日	愛媛大学城北地区(松山市道後樋又)

発 表 者 名	発 表 標 題	
若間 範充	Real-time multifunctional optical analyzer based on polarization-analyzing CMOS image sensor for microchemical systems	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
2012 International Conference on Solid State Devices and Materials(SSDM2012)	2012年09月25日～2012年09月27日	京都国際会議場(京都市左京区)

発 表 者 名	発 表 標 題	
寺尾 公維	マイクロリアクターとCMOSイメージセンサ技術の融合による光反応の集積化	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第2回CSJ化学フェスタ2012	2012年10月15日～2012年10月17日	東京工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒区)

発 表 者 名	発 表 標 題	
笹川 清隆	Dual-Layer Metal-Grid Polarizer for Polarization Image Sensor in 65-nm CMOS Technology	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
IEEE Sensors 2012	2012年10月28日～2012年10月31日	Taipei International Convention Center (Taipei, Taiwan)

発 表 者 名	発 表 標 題	
寺尾 公維	Building the Integrated Asymmetric Photoreaction System Using a Microcapillary Reactor and a New Monitoring Unit	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12)	2012年11月12日～2012年11月16日	京都リーガルロイヤルホテル(京都市下京区)

発 表 者 名	発 表 標 題	
寺尾 公維	Building the Integrated Asymmetric Photoreaction System Using a Photo Micro Reactor and a New Monitoring System	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
International Symposium on Green Photonics for Efficient Photon-Harvesting Materials and Reactions	2012年11月16日	奈良先端大ミレニアムホール(生駒市高山町)

発 表 者 名	発 表 標 題	
西山 靖浩	High-Efficient Asymmetric Photoreaction by Micro-flow Reactor	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
2012 GIST-NCTU-NAIST Joint Symposium on Interdisciplinary Nanoscience and Beyond(招待講演)	2012年11月18日～2012年11月21日	National Chiao Tung University (Hsinchu, Taiwan)

発 表 者 名	発 表 標 題	
若間 範充	In situ chiral analysis device using CMOS polarization analyzing image sensor for a microchemical system	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
2012 GIST-NAIST-NCTU Joint Symposium on Interdisciplinary Nanoscience & Beyond	2012年11月18日～2012年11月21日	National Chiao Tung University (Hsinchu, Taiwan)

発 表 者 名	発 表 標 題	
若間 範充	A polarization-analyzing CMOS image sensor with metal wire grid in 65-nm standard CMOS technology for in-situ chiral analysis	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE7)	2013年03月17日～2013年03月19日	福岡国際会議場(福岡市博多区)

発 表 者 名	発 表 標 題	
西山 靖浩	マイクロリアクターを用いた高濃度溶液中でのジアステレオ区別[2+2]光付加環化反応	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
日本化学会第93春季年会	2013年03月22日～2013年03月26日	立命館大学びわこ・くさつキャンパス(草津市野路東)

発 表 者 名	発 表 標 題	
徳田 崇	Application Demonstration Of Polarization-Analyzing CMOS Image Sensor and Performance Improvement Using 65 nm Standard CMOS Process	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
2013 International Image Sensor Workshop (IISW2013)	2013年06月12日～2013年06月16日	Snowbird Ski & Summer Resort (Utah, USA)

発 表 者 名	発 表 標 題	
笹川 清隆	先端集積回路プロセスによる偏光子搭載イメージセンサ	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
光応用電磁界計測(PEM)時限研究専門委員会	2013年08月07日	大阪大学豊中キャンパス(豊中市待兼山町)

〔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.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>