

平成24年度科学研究費助成事業 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 基盤研究(B) 4. 研究期間 平成24年度～平成26年度
5. 課題番号

2	4	3	1	0	1	0	1
---	---	---	---	---	---	---	---
6. 研究課題名 インテリジェントセンサを集積化したオンタイム有機光反応システムの開発
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	カキウチ	キヨミ	物質創成科学研究科	教授
		垣内	喜代三		

8. 研究分担者(所属研究機関名については、研究代表者の所属研究機関と異なる場合のみ記入すること。)

研究者番号		研究分担者名		所属研究機関名・部局名	職名
8	0	オオタ	ジュン	物質創成科学研究科	教授
		太田	淳		

9. 研究実績の概要

下欄には、当該年度に実施した研究の成果について、その具体的内容、意義、重要性等を、交付申請書に記載した「研究の目的」、「研究実施計画」に照らし、600字～800字で、できるだけ分かりやすく記述すること。なお、国立情報学研究所でデータベース化するため、図、グラフ等は記載しないこと。

本研究では、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を作製し、それを用い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、高速、高収率、高選択的な有機光反応の実現を目指した。この目的の達成のために、本年度は、マイクロフローシステムの有機光反応への適用と、オンチップ偏光センサの試作・改良を行った。

まず、マイクロフローシステムの優位性や問題点の解明を目的に、バッチ型光反応系とマイクロフローリアクターを用いた光反応系との比較検討を行った。マレイン酸とイソプリピルアルコールとの光付加環化反応では、バッチ型反応器と比べ、マイクロリアクターとマイクロキャピラリーリアクターのどちらも収率やエネルギー効率で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]光付加環化反応においては、フローリアクターの外側に置いた光源から光照射した場合、バッチ型反応器に比べ、反応時間は短縮できたものの、エネルギー効率は劣る結果となった。これらの結果より、エネルギー効率の良い光反応には、光源のエネルギーを無駄なく利用する装置のセットアップが重要であることが明らかとなった。さらに、選択性の向上を目指して様々な反応場での不斉[2+2]光反応を行い、新しい光分解性化合物の光挙動をマイクロリアクターを用いて検討した。

オンチップ偏光センサの試作・改良においては、CMOS半導体集積回路技術による専用偏光計測センサを利用した*in situ*不斉計測システムの構築を目指し、①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、②超微細半導体プロセスの導入によるセンサ性能向上を行った。現在までにフローセル内圧や特定の溶媒において計測機能が不安定となっている問題点はあるものの、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ている。

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) フローリアクター
 (5) オンタイム計測 (6) CMOS半導体集積回路技術 (7) 不斉[2+2]付加環化反応 (8) 光分解性化合物

11. 現在までの達成度

下欄には、交付申請書に記載した「研究の目的」の達成度について、以下の区分により自己点検による評価を行い、その理由を簡潔に記述すること。なお、国立情報学研究所でデータベース化するため、図、グラフ等は記載しないこと。
 <区分>①当初の計画以上に進展している。 ②おおむね順調に進展している。 ③やや遅れている。 ④遅れている。

(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並びにマイクロキャピラリーリアクターを導入することで、高効率な光反応が達成可能であることや、エネルギー効率を上げるための最適な光の照射方法について明らかにすることができている。オンライン観察技術についても、計測機能が不安定であるという問題点はあるものの、測定自体は可能となっておりかつ偏光分解能の向上も達成できていることから、おおむね順調に進展している。

12. 今後の研究の推進方策等

(今後の推進方策) 欄には、本研究課題の今後の推進方策について簡潔に記述すること。研究計画の変更あるいは研究を遂行する上での課題等があれば、その対応策なども記述すること。

(次年度の使用計画) 欄には、様式Z-6「実績報告書(収支決算等報告書)」の「直接経費次年度使用額」欄に0円以外を記入している場合に、当該助成金が生じた状況、及び、翌年度の研究費と合わせた使用計画について記述すること。

なお、国立情報学研究所でデータベース化するため、図、グラフ等は記載しないこと。

(今後の推進方策) 光反応については、マイクロリアクターやフローマイクロリアクターを用いて更に多様な有機光反応を検討し、マイクロフローシステムの確立を目指す。オンライン観察技術については、計測機能の安定化を第一に目指し、目標であるオンライン観察の達成を目指す。
(次年度の使用計画) オンライン計測に関して、予想以上に計測の不安定さが解消できず、原因を追究するために改良版試作を中止したため、未使用額が発生した。次年度は本年度追究できた原因の対策を踏まえた試作を実施し、計測機能の安定化を目指す。光反応に関しては、不斉Paternò-Büchi反応や不斉光誘起付加反応などを検討し、マイクロリアクターを用いる光反応の分子設計に対する指針を得ることを目指す。

13. 研究発表(平成24年度の研究成果)

※ 「13. 研究発表」欄及び「14. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況」欄において記入欄が不足する場合には、適宜記入欄を挿入すること。

〔雑誌論文〕 計(5)件 うち査読付論文 計(5)件

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 Inhülsen	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							

【学会発表】計(13)件 うち招待講演 計(1)件

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3日	Taipei International Convention center, Taiwan

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16日	東京工業大学 大岡山キャンパス

発表者名	発表標題	
Inga Inhülsen	Highly Diastereodifferentiating and Regioselective [2+2] Photoreaction	
学会等名	発表年月日	発表場所
7th Asian Photochemistry Conference 2012 (APC 2012)	2012年11月12日	大阪大学銀杏会館 (大阪府)

発表者名	発表標題	
杉浦 遼	Development of New Photolabile Protecting Group toward New Caged Compounds	
学会等名	発表年月日	発表場所

7th Asian Photochemistry Conference 2012 (APC 2012)	2012年11月13日	大阪大学銀杏会館 (大阪府)
---	-------------	----------------

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 Twelfth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12)	2012年11月14日	京都リーガロイヤルホテル (京都府)

発表者名	発表標 題	
Inga Inhülsen	Remarkable Substituent Effect on Highly Diastereodifferentiating and Regioselective [2+2] Photoreaction	
学会等名	発表年月日	発表場所
The International Symposium on Green Photonics for Efficient Photon-Harvesting Materials and Reaction (ISGP2012)	2012年11月16日	奈良先端科学技術大学院大学 ミレニアムホール (奈良県)

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 Unit	
学会等名	発表年月日	発表場所
The International Symposium on Green Photonics for Efficient Photon-Harvesting Materials and Reaction (ISGP2012)	2012年11月16日	奈良先端科学技術大学院大学 ミレニアムホール (奈良県)

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-NAIST-NCTU Joint Symposium (招待講演)	2012年11月19日	National Chiao Tung University, 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3月19日	福岡国際会議場 (福岡県)

発表者名	発表標 題	
杉浦 遼	チオクロモン型光解離性保護基を用いた新規ケージド化合物の開発	
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3月22日	立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県)

発表者名	発表標 題	
中谷 和哉	超臨界二酸化炭素を反応媒体としたジアステレオ選択的[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3月22日	立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県)

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3月23日	立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県)
--------------	------------	-------------------------

発表者名	発表標題		
芝田 実希子	含水溶媒中でのジアステレオ選択的[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3月23日	立命館大学びわこ・くさつキャンパス (滋賀県)	

〔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

※ 研究者又は所属研究機関が作成した研究内容又は研究成果に関するwebページがある場合は、URLを記載すること。

http://mswebs.naist.jp/LABs/kakiuchi/achievement/paper.htm
