

様 式 F - 7 - 1

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）実施状況報告書（研究実施状況報告書）（平成 27 年度）

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(C)（一般） 4. 補助事業期間 平成 26 年度～平成 28 年度

5. 課題番号 

2	6	4	1	0	0	4	9
---	---	---	---	---	---	---	---

6. 研究課題名 フロー系マイクロリアクターを用いる光化学の新規ヘテロ環化合物の合成

## 7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
1 0 1 0 9 8 7 9	ミズノ カズヒコ 水野 一彦	物質創成科学研究科	客員教授

## 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

高効率・高選択的光化学反応の開発を目的として、フロー系マイクロリアクターを用いる光環化反応を検討した。分子内に窒素または酸素を含む 8 種類の化合物を合成し、フロー系マイクロリアクター（1 mm 長さ 2 m のフッ素化されたエチレンプロピレン（FEP）チューブ）とバッチ型反応器（10 mm の Pyrex ガラス管）を用いて光反応性を比較した。（1）1-シアノナフタレンの 2 位とピニロキシ基をエチレングリコールユニット（n=1,2）で連結した化合物のベンゼン溶液にバッチ型反応器を用いて > 280 nm 光を照射した。その結果、n=1 のとき、シアノナフタレンの 1,2-位で環化付加した化合物が生成したが、n=2 のときは全く反応せず、原料を回収した。現在、フロー系マイクロリアクターを用いて光反応を行っている。（2）フェナントレンの 9 位とアニリノ基をメチレン鎖（n=2-5）で連結した化合物の光照射では、n=3 および n=5 のとき、速やかに反応が進行し、9 位でアニリノ基がスピロ型に閉環した化合物が高収率で生成した。反応速度は、バッチ系では反応終了までに 2 時間以上要したの比べ、フロー系では 10 分以内で反応が完結した。一方、n=2 の場合、メチレン鎖の切断が起こり、9-メチレン-9,10-ジヒドロフェナントレンを与えた。また、n=4 では、反応が極めて遅いことがわかった。（3）N-(o-クロロベンジル)アニリンならびに o-クロロベンザルアニリンの光反応によって、フェナンスリジンの合成を試みたが、現時点では単離にいたっていない。

## 10. キーワード

- |                  |               |                |              |
|------------------|---------------|----------------|--------------|
| (1) フロー系マイクロリアクタ | (2) 光誘起電子移動反応 | (3) 含窒素ヘテロ環化合物 | (4) エキシプレックス |
| (5) 分子内光環化反応     | (6) FEPチューブ   | (7) 含酸素ヘテロ環化合物 | (8)          |

## 11. 現在までの進捗状況

(区分)(2) おおむね順調に進展している。

(理由)

昨年度につづいて出発原料の合成に若干手間取っているが、光源、シリンジポンプなど光反応の条件ならびに分離手段などはほぼ確立した。すでに、適切な光反応の条件が設定されており、ヘテロ環化合物の合成について最終年度には、多くの成果に期待がもてる。

## 12. 今後の研究の推進方策 等

(今後の推進方策)

これまで合成してきた酸素や窒素で連結した化合物の分子内光環化反応を行い、構造決定を行う。また、溶媒、照射時間、反応温度などの最適化を行うとともに、フロー系マイクロリアクターとバッチ型反応容器との反応性の違いを明確にしていく。

(次年度使用額が生じた理由と使用計画)

(理由)

(使用計画)

(課題番号： 26410049 )

(注) ・印刷に当たっては、A 4 判 (縦長) ・両面印刷すること。

## 13. 研究発表(平成27年度の研究成果)

(雑誌論文) 計(5)件/うち査読付論文 計(5)件/うち国際共著 計(0)件/うちオープンアクセス 計(1)件

著者名		論文標題				
H. Maeda, K. Nishimura, A. Yokoyama, A. Sugimoto, K. Mizuno, A. Hosoda, E. Nomura, H. Taniguchi		Intramolecular [2+2] Photocycloaddition and Cycloreversion of Ferulic Acid Derivatives				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Rapid Commun. Photosci.,	有	4	2015	12-15	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
org/10.5857/RCP.2015.4.1.12						
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						

著者名		論文標題 【掲載確定】				
A. Yamamoto, Y. Matsui, E. Ohta, T. Ogaki, H. Sato, T. Furuyama, N. Kobayashi, K. Mizuno, H. Ikeda		Formation of a Trithia[5]helicene in an Unexpected Photoreaction of a Methyl-substituted Bis(dithienylethynyl)thiophene through a Double Sequence of 6 <sup>-</sup> Electrocyclization/Aromatization (Dehydrogenation/Demethylation)				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
J. Photochem. Photobiol. A. Chem.	有	in press	2016	in press	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
doi:10.1016/j.jphotochem.2015.10.012						
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						

著者名		論文標題				
A. Sakai, E. Ohta, Y. Yoshimoto, M. Tanaka, Y. Matsui, K. Mizuno, H. Ikeda		Novel Fluorescence Domain "Excited Multimer" Formed upon Photoexcitation of Continuously-stacked Diaroylmethanoboron Difluoride Molecules with Fused $\pi$ -Orbital in Crystals				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Chem. Eur. J.	有	21	2015	18128-18137	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
10.1002/chem.201503132						
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						

(課題番号: 26410049)

(注)・印刷に当たっては、A4判(縦長)・両面印刷すること。

(3/8)

著者名		論文標題【掲載確定】				
H. Maeda, H. Wada, H. Mukae, K. Mizuno		Preparation of Polycyclic Compounds by Intramolecular Photospirocyclization and Photocycloaddition Reactions of 4-Alkenyl-1-cyanonaphthalene Derivatives				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
J. Photochem. Photobiol. A. Chem.	有	in press	2 0 1 6	in press	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
org/ 10.1016/j.jphotochem.2016.01.005						
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						

著者名		論文標題				
西山靖浩, 水野一彦		フローマイクロリアクターを利用した高効率&#183;高選択的なジアステレオ区別有機光反応				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
有機合成化学協会誌	有	73	2 0 1 5	460-468	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
なし						
オープンアクセス						
オープンアクセスとしている(また、その予定である)						

(学会発表) 計(11)件/うち招待講演 計(0)件/うち国際学会 計(4)件

発表者名		発表標題	
森下直哉, 小西玄一, 水野一彦		ケイ皮酸ニトリルとケテンシリルアセタールの増感剤テトラピリレンによる光誘起電子移動反応	
学会等名	発表年月日	発表場所	
基礎有機化学討論会	2015年09月24日 ~ 2015年09月26日	愛媛大学(松山市, 愛媛県)	

発表者名	発表標題	
田中未來, 村岡峻祐, 酒井敦史, 松井 康哲, 太田英輔, 水野一彦, 池田 浩	[2.2]パラシクロファン骨格を有するホウ素二フッ化物 -ジケトナート錯体の結晶構造と発光特性	
学会等名	発表年月日	発表場所
基礎有機化学討論会	2015年09月24日 ~ 2015年09月26日	愛媛大学(松山市, 愛媛県)

発表者名	発表標題	
森下直哉, 小西玄一, 水野一彦	テトラプシルビレンを増感剤に用いたケイ皮酸ニトリルとケテンシリルアセタールとの光誘起電子移動反応	
学会等名	発表年月日	発表場所
光化学討論会	2015年09月09日 ~ 2015年09月11日	大阪市立大学杉本キャンパス(大阪市, 大阪府)

発表者名	発表標題	
M. Tanaka, S. Muraoka, A. Sakai, Y. Matsui, E. Ohta, K. Mizuno, H. Ikeda	Photophysical properties of difluoroboron -diketonate complex processing the [2.2]paracyclophane moiety	
学会等名	発表年月日	発表場所
光化学討論会	2015年09月09日 ~ 2015年09月11日	大阪市立大学杉本キャンパス(大阪市, 大阪府)

発表者名	発表標題	
M. Tanaka, A. Sakai, Y. Yoshimoto, Y. Matsui, E. Ohta, K. Mizuno, H. Ikeda	Emission properties of diaroylemethanatorboron difluorides controlled by the steric bulkiness of substituents	
学会等名	発表年月日	発表場所
International Chemical Congress of Pacific Basin Societies(国際学会)	2015年12月15日 ~ 2015年12月20日	Honolulu, Hawaii, USA

発表者名	発表標題	
A. Yamamoto, T. Ogaki, E. Ohta, Y. Matsui, K. Mizuno, H. Ikeda	Unique cyclization-aromatization reactions of bis(dimethylethenyl)thiophene derivatives promoted by photoinduced electron transfer	
学会等名	発表年月日	発表場所
International Chemical Congress of Pacific Basin Societies(国際学会)	2015年12月15日 ~ 2015年12月20日	Honolulu, Hawaii, USA

発表者名	発表標題	
A. Yamamoto, E. Ohta, Y. Matsui, K. Mizuno, H. Ikeda	Synthesis and basic properties of tetrathienonaphthalene: Photoinduced electron-transfer cyclization-dehydrogenation reactions of tetra(3-thienyl)ethane	
学会等名	発表年月日	発表場所
International Chemical Congress of Pacific Basin Societies(国際学会)	2015年12月15日 ~ 2015年12月20日	Honolulu, Hawaii, USA

発表者名	発表標題	
T. Ogaki, A. Yamamoto, E. Ohta, Y. Matsui, K. Mizuno, H. Ikeda	Synthesis and crystallographic studies of an angularly-fused thienobis[1]benzothiophene and its CT cocrystal with TCNQ	
学会等名	発表年月日	発表場所
International Chemical Congress of Pacific Basin Societies(国際学会)	2015年12月15日 ~ 2015年12月20日	Honolulu, Hawaii, USA

発表者名	発表標題	
森下直哉, 小西玄一, 水野一彦	光誘起電子移動を経由するケイ皮酸ニトリルの二量化反応	
学会等名	発表年月日	発表場所
日本化学会第96春季年会	2016年03月24日 ~ 2016年03月27日	同志社大学京田辺キャンパス(京田辺市, 京都府)

発表者名	発表標題	
小西玄一, 亀井康平, 水野一彦	LEDを用いたレドックス光増感反応: 増感剤の設計と反応	
学会等名	発表年月日	発表場所
日本化学会第96春季年会	2016年03月24日 ~ 2016年03月27日	同志社大学京田辺キャンパス(京田辺市, 京都府)

発表者名	発表標題	
太田英輔, 酒井敦史, 吉本裕一, 田中未来, 松井康哲, 水野一彦, 池田浩	結晶中で連続的に積層した有機ホウ素錯体の光励起で生じる新規発光種”励起マルチマー”	
学会等名	発表年月日	発表場所
日本化学会第96春季年会	2016年03月24日 ~ 2016年03月27日	同志社大学京田辺キャンパス(京田辺市, 京都府)

(図書) 計(2)件

著者名	出版社		
水野一彦	丸善出版		
書名	発行年	総ページ数	
有機合成実験法ハンドブック第2版	2   0   1   5	3	

著者名	出版社		
Kazuhiko Mizuno	Royal Society of Chemistry		
書名	発行年	総ページ数	
Photochemistry Vol. 42	2   0   1   5	53	

(課題番号: 26410049)

(注)・印刷に当たっては、A4判(縦長)・両面印刷すること。

(7/8)

## 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. 科研費を使用して開催した国際研究集会

(国際研究集会) 計(0)件

国際研究集会名	開催年月日	開催場所

## 16. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

(1) 国際共同研究: -

## 17. 備考

--