

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 26 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) 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	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

分子内に窒素または酸素を含む数種の化合物を合成し、フロー系マイクロリアクター（1 mmφ、長さ2 mのフッ素化されたエチレンポリマー（FEP）チューブ）とバッチ型反応器（10 mmφのガラス管）を用いたこれらの化合物の分子内光環化反応を比較検討した。(1) 9-(3-アニリノプロピル)フェナントレンならびに9-(5-アニリノベンチル)フェナントレンのベンゼン溶液にPyrexフィルターを用いて>280 nm光を照射すると、いずれも9位でアニリノ基がスピロ型に閉環した化合物がほぼ定量的に生成した。しかし、反応効率は著しく異なり、同じ光源を用いた場合、バッチ系では2時間以上要したのに比べ、フロー系では5分以内で完結した。今後、濃度効果、溶媒効果などについて詳細に検討する。(2) ナフタレンの2位にN-メチルアミノメチル基、1位に9-フェナントリル基をもつ化合物に直接光照射しても反応しなかったが、1,3-ジシアノベンゼンを共存させ、アセトニトリル中で光照射すると、分子内で光アミノ化したと思われる付加体を得られた。(3) N-(o-クロロベンジル)-1-ナフチルアミンを含むアセトニトリル溶液に3N水酸化ナトリウム水溶液を加え、バッチ式で光照射するとゆっくりと原料物質が消失した。現在、反応物の単離精製を試みている。(4) o-クロロベンザル-4-メトキシアニリンのアセトニトリル溶液に光照射し、フェナンスリジン誘導体の単離を試みた。しかし、現時点では分子内付加体の単離にはいたっていない。また、この反応系に水素化ホウ素ナトリウムを共存させ、同様に光照射したが複雑な化合物を与えた。(5) 2-(5-メチル-2-オキサ-4-ヘキセニル)ナフタレンのアセトニトリル溶液に少量の1,4-ジシアノナフタレンを加えて光照射すると、少量ではあるが、分子内[2+2]環化付加体が生成した。

10. キーワード

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

11. 現在までの達成度

(区分) (3) やや遅れている。

(理由)

出発原料の合成にかなりの時間を費やし、光源、シリンジポンプなど反応装置の設定にも手間取ったため、マイクロリアクターを用いる光反応の実施が予定より大幅に遅れた。そのため、適切な光反応の条件を捜すことに時間を費やした。現在、フロー系マイクロリアクターを用いる新規なヘテロ環化合物の合成を目指して、遅れを取り戻すべく努力している。なお、予備的ではあるがいくつか興味深い結果を見出しており、個々の光反応生成物の単離・構造決定を行っている。

12. 今後の研究の推進方策 等

(今後の推進方策)

窒素または酸素を含むいくつかの化合物を合成できたので、順次これらを用いた光化学反応を行っていく。また、電子移動の特性を活かした新規光化学反応の開発を目指すとともに、得られた化合物の構造決定を行う。加えて、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確認する。

(次年度使用額が生じた理由と使用計画)

(理由)

(使用計画)

13.研究発表(平成26年度の研究成果)

(雑誌論文) 計(4)件 うち査読付論文 計(4)件

著 者 名		論 文 標 題			
K. Mizuno, N. Negoro, Y. Nagayama, H. Maeda, and H. Ikeda		Formation of a New Benzotriquinane Skeleton via Intramolecular Photocycloaddition Reactions of a Phenylethynes Moiety to a 1-Cyanonaphthalene Ring System			
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
Photochem. Photobiol. Sci.		有	13	2014	145-148
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1039/C3PP50243K					

著 者 名		論 文 標 題			
T. Ogaki, E. Ohta, A. Yamamoto, H. Sato, K. Mizuno, and H. Ikeda		One-pot Photochemical Synthesis of Novel Thienobis[1]benzothiophene with an Angularly-fused Structure that Promotes Unique Intermolecular S---S Contacts in the Crystalline State			
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
Tetrahedron Lett.		有	55	2014	4269-4273
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
10.1016/j.tetlet.2014.05.096					

著 者 名		論 文 標 題 【掲載確定】			
H. Maeda, K. Nishimura, A. Yokoyama, A. Sugimoto, K. Mizuno, A. Hosoda, E. Nomura, and 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
Rapid Commun. Photosci.		有	4	2015	in press
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
なし					

著 者 名		論 文 標 題 【掲載確定】			
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・高選択的ジラステレオ選択的有機光反応			
雑 誌 名		査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁
有機合成化学協会誌		有	73	2 0 1 5	in press
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)					
なし					

(学会発表) 計(9)件 うち招待講演 計(2)件

発 表 者 名		発 表 標 題	
太田英輔, 山本惇司, 塚原典宏, 富依勇佑, 佐藤寛泰, 狩野佑介, 松井康哲, 水野一彦, 池田 浩		光誘起電子環状反応—脱水素反応によるテトラチエノナフタレンの合成と性質	
学 会 等 名		発表年月日	発 表 場 所
第38回有機電子移動化学討論会		2014年06月26日～2014年06月27日	長良川国際会議場 (岐阜県岐阜市)

発 表 者 名		発 表 標 題	
倉本悠太郎, 浅田直哉, 松井康哲, 太田英輔, 水野一彦, 池田 浩		電子移動反応により発生したフェノニウムイオン型中間体の単離とその構造解析	
学 会 等 名		発表年月日	発 表 場 所
第38回有機電子移動化学討論会		2014年06月26日～2014年06月27日	長良川国際会議場 (岐阜県岐阜市)

発 表 者 名		発 表 標 題	
水野一彦		摩訶不思議な電子移動反応性中間体	
学 会 等 名		発表年月日	発 表 場 所
第10回有機電子移動化学若手の会(招待講演)		2014年06月27日～2014年06月28日	羽島温泉かんぼの宿 (岐阜県羽島市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
山本惇司, 大垣拓也, 太田英輔, 松井康哲, 水野一彦, 池田 浩	光誘起電子移動環化反応によるチエノビス[1]ベンゾチオフェン誘導体の一段階合成	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第25回基礎有機化学討論会	2014年09月07日～2014年09月09日	東北大学川内キャンパス (宮城県仙台市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
田中未来, 村岡峻祐, 酒井敦史, 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ジアロイルメタナートホウ素二フッ化物の結晶構造と光学特性	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第25回基礎有機化学討論会	2014年09月07日～2014年09月09日	東北大学川内キャンパス (宮城県仙台市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
酒井敦史, 太田英輔, 松井康哲, 水野一彦, 池田 浩	ハロゲン原子を有するジアロイルメタナートホウ素二フッ化物の常温燐光	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
第25回基礎有機化学討論会	2014年09月07日～2014年09月09日	東北大学川内キャンパス (宮城県仙台市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
田中未来, 村岡峻祐, 酒井敦史, 太田英輔, 水野一彦, 池田 浩	[2.2]パラシクロファン骨格を導入したジアロイルメタナートホウ素二フッ化物の結晶構造と発光特性	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
2014光化学討論会	2014年10月11日～2014年10月13日	北海道大学札幌キャンパス (北海道札幌市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
酒井敦史, 太田英輔, 水野一彦, 池田 浩	ハロゲン原子を有するジアロイルメタナートボロンジフロリドの常温燐光	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
2014光化学討論会	2014年10月11日～2014年10月13日	北海道大学札幌キャンパス(北海道札幌市)

発 表 者 名	発 表 標 題	
水野一彦	有機光化学を学んで	
学 会 等 名	発表年月日	発 表 場 所
丸山記念研究奨励賞講演会(招待講演)	2014年04月12日～2014年04月12日	京都大学理学研究科化学科セミナー室(京都府京都市)

(図書) 計(4)件

著 者 名	出 版 社		
Kazuhiko Mizuno	Royal Society of Chemistry		
書 名		発行年	総ページ数
Photochemistry		2 0 1 5	53

著 者 名	出 版 社		
水野一彦	朝倉書店		
書 名		発行年	総ページ数
光化学の事典		2 0 1 4	1

著 者 名	出 版 社		
水野一彦	化学同人		
書 名	発行年	総ページ数	
フロー・マイクロ合成	2 0 1 4	22	

著 者 名	出 版 社		
水野一彦	丸善出版		
書 名 【発行確定】	発行年	総ページ数	
有機合成実験法ハンドブック	2 0 1 5	3	

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