

様 式 F - 7 - 2

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）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 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的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	物質創成科学研究科	客員教授
	水野 一彦		

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分子内光環化付加反応による新規ヘテロ環化合物の合成を行った。フロー系マイクロリアクター（1 mm、長さ2-5 mのフッ素化されたエチレンプロピレンポリマー（FEP））チューブを用いて、バッチ型反応器（10 mm Pyrexガラス管）と比較検討した。（1）1-シアノナフタレンの4位にエチレングリコールユニット（n=1,2）でピニロキシ基を連結した化合物のベンゼン溶液に313 nm光を照射すると、n=1の場合、分子内で光環化付加した化合物が生成した。フロー系マイクロリアクターを用いると、バッチ型容器に比べて、極めて速やかに反応が進行した。この付加体はナフタレン環の1,2-位で[2+2]環化付加したシクロブタン化合物と推定した。しかし、n=2の場合、長時間光照射しても反応は進行せず原料を回収した。（2）1-シアノナフタレンの2位にプレニル基を-CH₂N(Ts)-（Ts = p-メチルフェニルスルフォニル基）で連結した化合物を（1）と同様にフロー系マイクロリアクターで光照射すると、ナフタレン環の1,2-位で[2+2]環化付加した含窒素化合物が速やかにほぼ定量的収率で生成した。バッチ型反応器で反応させると、反応がかなり遅くなり、逆反応による出発物質への戻りとともに複数の構造未決定のものに変化した。（3）N-(o-クロロベンジル)アニリン、N-(o-クロロベンジル)-1-アミノナフタレンおよびo-クロロベンザルアニリンのアセトニトリル溶液にトラップ剤としてNaOHを少量加えてフロー系マイクロリアクターで光照射したが、目的とするフェナンスリジンおよび関連するヘテロ環化合物を現時点で単離することができなかった。

10. キーワード

- (1) フロー系マイクロリアクタ (2) エキシプレックス (3) 分子内環化付加反応 (4) ヘテロ環化合物
 (5) 光誘起電子移動反応 (6) [2+2]光環化付加反応 (7) FEPチューブ (8)

（注）・印刷に当たっては、A4判（縦長）・両面印刷すること。

（1 / 6）

11. 研究発表

〔雑誌論文〕 計(9)件/うち査読付論文 計(9)件 (最終年度分)

/うち国際共著論文 計(0)件 (最終年度分) /うちオープンアクセス 計(9)件 (最終年度分)

著者名		論文標題				
Hajime Maeda, Hidenori Wada, Hirofumi Mukae, Kazuhiko 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	331	2016	29-41	-	
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						
オープンアクセスとしている(また、その予定である)						

著者名		論文標題				
Hajime Maeda, Ryota Nakashima, Akira Sugimoto, Kazuhiko Mizuno		Intramolecular 10,10a-[2+2] Photocycloaddition Reactions of Phenanthrenes with Linked Styrene.				
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	329	2016	232-237	-	
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						
オープンアクセスとしている(また、その予定である)						

著者名		論文標題				
Hajime Maeda, Shoji Matsuda, Kazuhiko Mizuno		Intramolecular Photocycloaddition Reactions of Arylcyclopropane Tethered 1-Cyanonaphthalenes.				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
J. Org. Chem.	有	81	2016	8544-8551	-	
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)						

(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。

(2/6)

著者名		論文標題				
Tomoo Hayamizu, Hajime Maeda, Takashi Ouchi, Naoki Kakiuchi, Kazuhiko Mizuno		Synthesis and Conformational Analysis of 2,11-Disila[3.3]metacyclophanes.				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Eur J. Org. Chem.	有	2016	2 0 1 6	3934-3938	-	
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)						

著者名		論文標題				
Hajime Maeda, Hiroki Takenaka, Kazuhiko Mizuno		Intermolecular Hydrogen Bonding Controlled Stereoselective Photocycloaddition of Vinyl Ethers to 1-Cyanonaphthalenes.				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Photochem. Photobiol. Sci.	有	15	2 0 1 6	1385-1392	-	
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)						

著者名		論文標題 【掲載確定】				
Matsui, Y.; Ikeda, T.; Takahashi, Y.; Kamata, M.; Akagi, M.; Ohya, Y.; Fujino, R.; Namai, H.; Ohta, E.; Ogaki, T.; Miyashi, T.; Tero-Kubota, S.; Mizuno, K.; Ikeda, H		Electron-Transfer Reactions Triggered by Neutral or Cationic Photosensitizer: Methodology for Generation of o-Quinodimethane and Analysis of Back Electron-Transfer Process.				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Asian J. Org. Chem.	有	2017	2 0 1 7	印刷中	-	
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)						
DOI: 10.1002/ajoc.201600570R1						
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)						

著者名		論文標題【掲載確定】				
Hajime Maeda, Masato Hironishi, Rikiya Ishibashi, Kazuhiko Mizuno, Masahito Segi,		Synthesis and fluorescence properties of dioxo-, dithia-, and diselena[3.3](1,3)pyrenophanes.				
雑誌名	査読の有無	巻	発行年	最初と最後の頁	国際共著	
Photochem. Photobiol. Sci.	有	2017	2 0 1 7	印刷中	-	
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)						

著者名		論文標題【掲載確定】				
Hajime Maeda, Tomoya Uesugi, Yasufumi Fujimoto, Hirofumi Mukae, Kazuhiko Mizuno		Synthesis of Pentacyclic Compounds via Intramolecular [3+2] Photocycloaddition of Cycloalkene Linked Naphthalenes				
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	2017	2 0 1 7	印刷中	-	
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)						

著者名		論文標題【掲載確定】				
Hajime Maeda, Takayuki Fujii, Keita Minamida, Kazuhiko Mizuno		Effects of substituents on the fluorescence properties of silyl ethynyl naphthalenes in solutions, thin films and solid states.				
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	2017	2 0 1 7	印刷中	-	
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(0)件/うち招待講演 計(0)件 (最終年度分) /うち国際学会 計(0)件 (最終年度分)

発表者名		発表標題	
学会等名		発表年月日	発表場所

〔図書〕 計(1)件 (最終年度分)

著者名		出版社		
Kazuhiko Mizuno		The Royal Society of Chemistry		
書名		発行年	総ページ数	
Photochemistry Vol. 42		2 0 1 6	278	

12. 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

〔出願〕 計(0)件 (最終年度分)

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 (最終年度分)

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	

13. 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 (最終年度分)

国際研究集会名	開催年月日	開催場所

14. 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 : -

15. 備考

--