

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550058

研究課題名(和文) 光を用いる多環式化合物の一段階合成

研究課題名(英文) Photo-induced One-step Synthesis of Polycyclic Compounds

研究代表者

水野 一彦 (Mizuno, Kazuhiko)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・客員教授

研究者番号：10109879

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：電子供与性ならびに電子受容性置換基をもつ化合物の分子内光環化付加反応を行い、下記の成果を得た。1-シアノナフタレンの2位に5-アリール-4-アルキニル基をもつ化合物のベンゼン溶液に >280 nm光を照射すると、[2+2]光環化付加反応が起こり、つづいて環拡大したベンゾシクロオクタテトラエン誘導体が生成した。さらに光照射を続けると、シクロオクタテトラエン環が渡環し、1,3-ビラジカルが閉環したベンゾトリキナン誘導体を効率よく与えた。また、酸素を存在させることによって1,3-ビラジカルを捕捉することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Irradiation of 1-cyano-2-(5-aryl-4-alkynyl)naphthalene derivatives in benzene through Pyrex afforded benzocyclooctatetraene derivatives via [2+2] intramolecular photocycloaddition in good yields. Prolonged irradiation of this solution efficiently gave benzotriquinanes via transannular process followed by intramolecular cyclization of 1,3-biradicals. In the presence of molecular dioxygen, 1,3-biradical intermediates were trapped to give five-membered 1,2-dioxolanes.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：エキシプレックス 分子内光環化付加反応 電荷移動相互作用 ベンゾシクロオクタテトラエン [3+2] 光環化付加反応 ベンゾトリキナン アリールアルキニル基 光渡環反応

### 1. 研究開始当初の背景

ナフタレン環への[3+2]分子内光環化付加反応はこれまでにほとんど知られていない新規な光化学反応であり、多様な分子設計が可能な反応系であると考えた。すなわち、(1)電子受容体(A)と電子供与体(D)によるエキシプレックスの生成、(2)スパーサーの長さを3炭素とする五員環を形成しやすい反応環境、(3)1,3-ビラジカル中間体の安定性、などが理想的な分子内光環化付加反応の場を提供している。このような点を背景として研究を進めた。

### 2. 研究の目的

ナフタレン環へのアルケニル基またはアルキニル基などによる分子内光環化付加反応を利用する新規多環式化合物の構築とその機構の解明を目的として、研究を進める。特に、ナフタレン環への[3+2]光環化付加反応を中心に5環式あるいはそれ以上の多環式化合物を一挙に構築する方法を開発するとともに、中間体の捕捉や計算化学による反応の合理性を追求し、反応機構の解明を図る。

### 3. 研究の方法

種々の不飽和化合物とナフタレン環との分子内光環化付加反応の開発を行う。(i)電子受容性置換基をもつナフタレンとスパーサーを介して2位および4位に置換したシクロアルケンとの[3+2]分子内光環化付加反応による多環式化合物の合成、(ii)(i)で生成すると予想される1,3-ビラジカルの酸素による環状過酸化物の捕捉の試み、(iii)2位および4位に置換したアルキンおよびアレンとの[3+2]分子内光環化付加反応、(iv)シクロプロパンとの[2π+2σ]分子内光環化付加反応、について適用範囲を明らかにし、新規多環式化合物の有用な合成法として確立する。

### 4. 研究成果

分子内に電子受容体(A)および電子供与体(D)を含む化合物の分子内光環化反応を行い、以下の知見を得た。(1)1-シアロナフタレン(1-CN)の2位に5-アリール-4-ペンチニル基をもつ化合物のベンゼン溶液に>280 nm光を照射すると、1,2-位で[2+2]光環化付加した後、環拡大したベンゾシクロオクタテトラエン誘導体(BCOT)が生成した。(2)三重項光増感剤を用いてBCOTに光照射すると、渡環反応が起こって、ベンゾトリキナン化合物が生成した。さらに、酸素が十分存在すると、中間に生じると考えられる1,3-ビラジカルが酸素で捕捉された1,2-ジオキソラン誘導体を得られた。(3)(1)と同条件下、1-CNの4位に5-アリール-4-ペンチニル基をもつ化合物に光照射すると、良好な収率でアンギュラー型ベンゾトリキナン化合物が直接生成した。(4)フロー系マイ

クロリアクターを用いて、*N*-*o*-クロロベンジルアニリンに光照射すると、アニリノ基から*o*-クロロベンジル基への光誘起電子移動が起こって、フェナンスリジンが生成した。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計21件)

Formation of a New Benzotriquinane Skeleton via Intramolecular Photocycloaddition Reactions of a Phenylethyne Moiety to a 1-Cyanonaphthalene Ring System.

Mizuno, K.; Negoro, N.; Nagayama, Y.; Maeda, H.; Ikeda, H. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, *13*, 145-148. (査読有)

Improved Efficiency and Product Selectivity in the Photo-Claisen Type Rearrangement of an Aryl Naphthylmethyl Ether Using a Microreactor/Flow System. Maeda, H.; Nashihara, S.; Mukae, H.; Yoshimi, Y.; Mizuno, K. *Res. Chem. Intermed.* **2013**, *39*, 301-310. (査読有)

Emission and Transient Absorption Measurements of Substitution Effects of C-C Triple Bonds on Relaxation Processes of the Fluorescent State of Naphthalenes. Yamaji, M.; Maeda, H.; Minamida, K.; Maeda, T.; Asai, K.; Konishi, G.; Mizuno, K. *Res. Chem. Intermed.* **2013**, *39*, 321-345. (査読有)

Remarkable Difference in Fluorescence Lifetimes of the Crystalline States of Dibenzoylmethanoboron Difluoride and its Diisopropyl Derivative. Tanaka, M.; Ohta, E.; Sakai, A.; Yoshimoto, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H., *Tetrahedron Lett.*, **2013**, *54*, 4380-4384. (査読有)

Synthesis and Basic Properties of Tetrathieno[2,3-a:3',2'-c:2'',3''-f:3''',2''-h]naphthalene: A New π-Conjugated System Obtained by Photoinduced Electrocyclization-Dehydrogenation Reactions of Tetra(3-thienyl)ethane. Yamamoto, A.; Ohta, E.; Kishigami, N.; Tsukahara, N.; Tomiyori, Y.; Sato, H.; Matsui, Y.; Kano, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. *Tetrahedron Lett.*, **2013**, *54*, 4049-4053. (査読有)

3,14-Bis(*p*-nitrophenyl)-17,17-dipentyl-tetrabenzo[a,c,g,i]fluorene: A New Fluorophore Displaying Both Remarkable Solvatochromism and Crystalline-Induced Emission.

Ueda, U.; Tanigawa, Y.; Kitamura, C.; Ikeda, H.; Yoshimoto, Y.; Tanaka, M.; Mizuno K.; Kurata, H.; Kawase, T. *Chem. Asian J.*, **2013**, *8*, 392-399. (査読有)

Substitution Effects of C-C Triplet Bonds on the Fluorescent Properties of Perylenes Studied by Emission and Transient Absorption Measurements. Yamaji, M.; Maeda, H.; Nanai, Y.; Mizuno, K. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *536*, 72-76. (査読有)

White Light Emission from a Single Component System: Remarkable Concentration Effects on the Fluorescence of 1,3-Diaroylmethanoboron Difluoride. Sakai, A.; Tanaka, M.; Ohta, E.; Yoshimoto, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4138-4141. (査読有)

DFT Studies of Unique Stereoelectronic Effects of Substituents on Divergent Reaction Pathways of Methylene-cyclobutanone Radical Cations. Kano, Y.; Tanaka, F.; Ohta, E.; Mizuno, K.; Ikeda, H. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 5564-5571. □ (査読有)

Absorption and Fluorescence Spectroscopic Properties of 1- and 1,4-Silyl-Substituted Naphthalene Derivatives. Maeda, H.; Maeda, T.; Mizuno, K. *Molecules* **2012**, *17*, 5108-5125. (査読有)

Substitution Effects of C-C Triple Bonds on Deactivation Processes from the Fluorescent State of Pyrene Studied by Emission and Transient Absorption Measurements. Yamaji, M.; Maeda, H.; Nanai, Y.; Mizuno, K. *ISRN Phys. Chem.* **2012**, manuscript ID 103817. (査読有)

有機ケイ素化合物の光化学的挙動．水野一彦，*Organometallic News*, **2012**, 30-35. (査読有)

有機ラジカルの基礎特性とその機能化—過去の研究例から未来の有機ラジカルELまで．松井康哲，水野一彦，池田浩，*有機合成化学協会誌*，**2012**，*70*，434-441. (査読有)

Hydrogen Bonding Directed, Regio-selective Photocycloaddition Reactions of Cyanonaphthalenes with Furanmethanols.

Maeda, H.; Chiyonobu, K.; Mizuno, K. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10*, 1445-1449. (査読有)

Twisted Molecular Geometry and Localized Electronic Structure of the Triplet Excited gem-Diphenyltrimethylenemethane Biradical: Substituent Effects on Thermoluminescence and Related Theoretical Calculations.

Matsui, Y.; Namai, H.; Akimoto, I.; Kan'no, K.; Mizuno, K.; Ikeda, H. *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 7431-7439. (査読有)

Enhanced Absorption and Fluorescence Efficiency of Silylethynyl-functionalized Oligothiophenes and Thieno[3,2-b]-thiophene.

Asai, K.; Konishi, G.; Nakajima, Y.; Kawachi, S.; Ozawa, F.; Mizuno, K. *J. Organomet. Chem.*, **2011**, *696*, 1266-1271. (査読有)

Synthesis of Silyl-functionalized Oligothiophene-based Polymers with Bright Blue Light-emission and High Reflective Index.

Asai, K.; Konishi, G.; Sumi, K.; Mizuno, K. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1236-1243. (査読有)

Design, Generation, and Characterization of a 1,5-Hexadiene Bearing Two Lophyl Radicals as a Probe of the Stepwise Mechanism for the Cope Rearrangement. Ikeda, H.; Matsuo, K.; Matsui, Y.; Matsuoka, M.; Mizuno, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 537-543. (査読有)

A Probable Hydrogen-bonded Meisenheimer Complex: An Unusually High  $S_NAr$  Reactivity of Nitroaniline Derivatives with Hydroxide Ion in Aqueous Media. Imoto, M.; Matsui, Y.; Takeda, M.; Tamaki, A.; Taniguchi, H.; Mizuno, K.; Ikeda, H. *J. Org. Chem.*, **2011**, *76*, 6356-6361. (査読有)

エキシプレックスの発光性有機結晶：1,4-ジシアノナフタレン-アレーン連結ダイアドの分子間および分子内エキシプレックスの生成．井本充隆，竹田元則，池田浩，松井康哲，水野一彦，*化学工業* **2011**，*62*，198-203. (査読有)

② Density Functional Theory Study of Silole-fused Tetramethyleneethane Biradicals with Orbital Interactions. Kano, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 921-928. (査読有)

[学会発表] (計6件)

Maeda, H.; Hironishi, M.; Segi, M.;  
Ishibashi, R.; Mizuno, K.  
Conformation and Fluorescence  
Properties of [3.3](1,3)Pyrenophanes,  
7th Asian Photochemistry Conference  
2012 (APC2012), November 12-15,  
2012, Osaka, Japan.

Mizuno, K.; Negoro, N.; Enya, K.;  
Nagayama, Y.; Maeda, H.; Ikeda, H.  
One-Step Synthesis of Polycyclic  
Compounds via Intramolecular  
Photocycloaddition, XXIV IUPAC  
Symposium on Photochemistry, July  
15-20, 2012, Coimbra, Portugal.

Maeda, H.; Hironishi, M.; Segi, M.;  
Ishibashi, R.; Mizuno, K.  
Fluorescence Properties of  
[3.3](1,3)Pyrenophanes Tethered by  
Group 16 Elements, The 10th  
International Conference on  
Heteroatom Chemistry (ICHAC-10),  
May 20-25, 2012, Uji, Kyoto, Japan.

廣西正人, 前多 肇, 千木昌人, 石  
橋力弥, 水野一彦, [3.3](1,3)ピレノ  
ファン類の合成とその構造変化,  
日本化学会近畿支部 平成 23 年度  
北陸地区講演会と研究発表会, 2011  
年 11 月 18 日, 金沢.

Mizuno, K.; Negoro, N.; Nagayama,  
Y.; Ikeda, H.; Maeda, H.  
Intramolecular Photocycloaddition of  
Arylalkynes to 1-Cyanonaphthalenes,  
The 8th Korea-Japan Symposium on  
Frontier Photoscience – 2011 (KJFP-  
2011), October 28-31, 2011, Seoul,  
Korea.

廣西正人, 前多 肇, 千木昌人, 石  
橋力弥, 水野一彦, [3.3](1,3)ピレノ  
ファン類の合成とその構造変化,  
2011 光化学討論会, 2011 年 9 月 6  
~8 日, 宮崎.

[図書](計5件)

水野一彦, 朝倉書店, 光化学の事  
典-だれでもわかる光化学の初歩-(ビ  
タミン D の光化学合成), 光化学協会  
編, 2014, 印刷中.

Maeda, H.; Mizuno, K. CRC Press,  
*CRC Handbook of Organic Photo-  
chemistry and Photobiology* (Inter- and  
Intramolecular Photocycloaddition of

Aromatic Compounds), *Third Edition*,  
Vol. 1, Griesbeck, A.; Oelgemöller, M.;  
Ghetti, F. Eds., 2012, pp. 489-509.

水野一彦, シーエムシー出版, マイ  
クロリアクター技術の最前線(フロー  
系マイクロリアクターを用いる高効  
率・高選択的光化学反応), 前一廣 監  
修, 2012, pp. 89-95.

Mizuno, K. RSC Publishing,  
*Photochemistry* (Photochemistry of  
Aromatic Compounds), Vol. 40, 2012,  
pp. 106-145.

川邊晶文, 水野一彦, 池田浩, シ  
ーエムシー出版, フォトクロミズムの  
新展開と光メカニカル機能材料(テト  
ラチエニルエテン誘導体のフォトお  
よびエレクトロクロミック特性), 入  
江正浩, 関隆弘 監修, 2011, pp. 38-46.

[産業財産権]

○出願状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

水野 一彦 (Kazuhiko Mizuno)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科  
学研究科・客員教授

研究者番号: 10109879

(2)研究分担者

なし  
( )

研究者番号:

(3)連携研究者

なし  
( )

研究者番号: