

戦略的創造研究推進事業  
研究領域「低エネルギー、低環境負荷で持続可能な  
ものづくりのための先導的な物質変換技術の創出」  
(ACT-C)

研究課題「 $\pi$  共役系分子の自在合成法の開発  
と機能開拓」

研究終了報告書

研究期間 平成24年10月～平成30年3月

研究代表者:羽村 季之  
(関西学院大学理工学部、教授)

# 目次

§ 1. 研究実施の概要	(2)
(1) 実施概要	
(2) 顕著な成果	
§ 3. 研究実施体制	(3)
(1) 研究体制について	
(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について	
§ 4. 研究実施内容	(4)
§ 6. 成果発表等	(12)
(1) 原著論文発表	
(2) その他の著作物	
(3) 国際学会発表及び主要な国内学会発表	
(4) 知財出願	
(5) 受賞・報道等	
(6) 成果展開事例	
§ 7. 研究期間中の活動	(18)
(2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動	

## § 1. 研究実施の概要

### (1) 実施概要

有機電導体や有機磁性体に代表される $\pi$ 共役系有機化合物は古くより物性科学・材料科学における重要な物質群であるが、これらを構成する芳香環・複素環化合物の合成には大きな制限があり、新物質創製への展開が阻まれている。本研究では、独特の反応性を潜在する高反応性分子に着目し、これをコアとする反応集積化法の開拓とナノスケールに至る多様な $\pi$ 電子構造を自在に合成するための先導的物質変換法の開発を目指した。検討の結果、アラインやイソベンゾフランの逐次活性化を鍵とする反応集積化を駆使して、既存法ではアプローチの困難な置換ポリアセン、高次スターフェン、高次イプチセン、ベルト状芳香族分子をはじめとする二次元・三次元に $\pi$ 共役系が拡張された多様な芳香族分子を効率良く合成する手法を開発できた。さらに、新たに合成可能になったユニークな $\pi$ 共役構造を有する高次縮環芳香族化合物の機能性材料創製への展開として、ハロゲン化ペンタセンを活性層とする有機電界効果トランジスタ、スターフェン型芳香族ポリケトン を正極材料の活物質とするリチウム二次電池、さらにD- $\pi$ -A型のイソベンゾヘテロールを色素とする色素増感太陽電池を作製し、それぞれ優れた特性を見出すことができた。

### (2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. イソベンゾフランは、キノイド型構造に基づく特徴的な反応性を示すが、その高い反応性のため、合成的利用は専ら用事調製に限られていた。一方、適切な条件で合成した後、不活性ガス中で単離・精製を行うと、不安定型であるイソベンゾフランであってもこれを純粋に合成できることを見出した。この貴重な発見により、次元性の制御が可能な各種イソベンゾフランの合成に成功し、これらを合成ブロックとする斬新な分子設計と独自の合成戦略によって、多様な新規 $\pi$ 電子系の創製が可能になった。
2. イソベンゾフランをコアとする反応集積化法として、1) ベンザインとイソベンゾフランの環化付加反応、2) エポキシナフタレンとイソベンゾフランの環化付加反応、3) 環選択的なイソベンゾフランの発生による逐次的な環化付加反応、の三つの手法を開発した。また、これらを利用して機能性材料への展開が期待できる電子受容型ペンタセン、ドナー・アクセプター型ペンタセン、可溶性ペンタセンのライブラリー構築に成功した。さらに、これらの手法を応用して合成例の極めて少ない置換ヘキサセンの合成を達成した。

<科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果>

1. イソベンゾフラントリマーの連続的環化付加反応を駆使して、スターフェン型芳香族ポリケトンの効率的合成に成功した。また、この化合物が示す特徴的な多段階の酸化還元挙動を活かしてリチウム二次電池の正極活物質への利用を検討したところ、すべてのカルボニル基が還元された際の理論容量に比べて放電容量が大幅に向上し、優れた性能を示すことが分かった。しかも、この正極材料は100サイクル目の測定においても大幅な容量の低下が見られず耐久性にも優れていることが明らかになった。
2. 独自に開発したアリールエチニルイソベンゾフラン合成法を基盤として $\pi$ 拡張型のルブレンの合成に成功した。ルブレンは有機半導体の中でも優れた電荷移動度を示すが、この特性は単結晶測定によるものであり、デバイス作成には必ずしも適していない。また、置換ルブレン誘導体のレパートリーは限定されていたが、本手法は、ルブレン誘導体のライブラリー合成を可能にするものであり、ルブレンの特性を超える誘導体の提供に新たな道を拓くものである。また、 $\pi$ 拡張型のルブレンは $\pi$ 密集型分子として新たな反応性の開拓も期待できるユニークな合成素子でもある。

### § 3. 研究実施体制

#### (1) 研究体制について

##### ① 「羽村」グループ

研究代表者:羽村 季之 (関西学院大学理工学部、教授)

研究項目

- ・ 多点型の逐次活性化法の開発(新規触媒系の探索、ポリアラインの反応集積化)
- ・ 多官能性  $\pi$  共役系分子の高次反応集積化(多方向への高次反応集積化、高次スターフェンの合成、円盤状  $\pi$  電子系分子の合成)
- ・ 電子受容型  $\pi$  電子系の創製(イソベンゾフランの反応集積化、高次ポリアセン、シクラセンの合成)
- ・ p 型有機半導体材料の創製
- ・ n 型有機半導体材料の創製
- ・ イソベンゾチオフェンを  $\pi$  スペーサーとする新色素の合成と色素増感太陽電池の創製
- ・  $\pi$  拡張型ルブレンの合成と近接  $\pi$  電子空間を利用する  $\pi$  電子系の創製(新テーマとして追加)
- ・ スターフェン型芳香族ポリケトンに正極活物質とする二次電池の創製(新テーマとして追加)
- ・ プロペラ状三次元  $\pi$  共役系分子の創製(新テーマとして追加)

参画した研究者の数 (研究員 2 名、研究補助員 2 名、学生 15 名)

#### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

反応集積化を駆使して、新たに合成した各種  $\pi$  電子系化合物の電荷移動度をはじめとする物性測定に関しては、京都大学工学研究科の関修平教授(平成 27 年度より大阪大学工学研究科から現所属に異動)と共同研究を行った。

また、イソベンゾヘテロールを新色素とする色素増感太陽電池の研究では、若宮淳志准教授(京都大学化学研究所)にデバイスの作成の基礎からご教示を頂き、自前でデバイスの作成と変換効率の測定を行える体制を確立した。若宮グループとは、定期的に進捗状況について議論を行い、色素増感太陽電池に加えて有機薄膜太陽電池への展開も模索した。

さらに、有機トランジスタをはじめとする有機エレクトロニクス材料の創製に関しては、act-c のメンバーである森健彦教授(東京工業大学物質理工学院)と共同研究を行い、デバイスの作製から測定までの一通りの作業をご教示頂いた。

一方、スターフェン型芳香族ポリケトンに正極活物質とするリチウム二次電池の創製に関しては、関西学院大学吉川准教授と共同研究を行った。吉川グループは同じ建物内にあることから、進捗状況について頻りに議論するとともに、デバイスの作製の基礎からご教示を頂き、効率良く研究を進めた。

## § 4. 研究実施内容

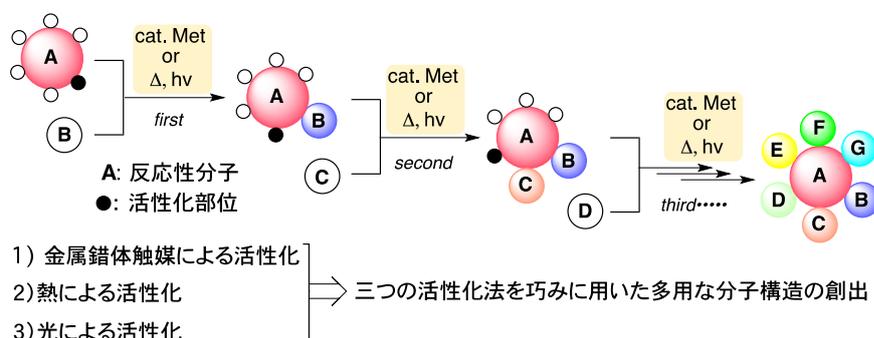
研究項目 1：多点型の逐次活性化法の開発(関西学院大学 羽村グループ)

### ①研究のねらい

有機電導体や有機磁性体に代表される  $\pi$  共役系有機化合物は古くより物性科学・材料科学における重要な物質群であるが、これら  $\pi$  共役系分子を構成する芳香環・複素環化合物の合成には大きな制限があり、新物質創製への展開が阻まれている。これは、核となる分子の望みの位置に望みの元素を適切なタイミングで導入するための一般的で収束性の高い合成手法・合成方法論の欠如に他ならない。特に、高次の複合構造・ナノ構造を選択的に構築するための集積化法がほとんどないため、新しい物性や機能の宝庫である  $\pi$  共役系分子をナノ領域のレベルまで精密に、しかも自在に合成する新しい合成方法論の開拓が望まれている。これに対して我々は、複数の反応の情報をプログラムした“潜在的に高い反応性を内在する反応性分子”をコア分子に選び、低環境負荷型の活性化として有効な、1) 典型金属・遷移金属錯体触媒による活性化、2) 熱による活性化、3) 光による活性化、を逐次的に行うことにより、これがいわば自在に反応集積化する合成方法論の開拓に焦点を当てた。すなわち、あらかじめ複数の反応の情報をインプットした反応性分子 **A** に対して金属錯体触媒、熱あるいは光による活性化の条件下、親反応性分子 **B**, **C**, **D**...を順次作用させ、一連の反応でこれらすべての反応成分を一挙に結合させ、ナノスケールに至る複合構造の選択的構築を図る。反応性分子としては、一般に選択性の制御が容易ではないと考えられる高反応性分子を積極的に取り上げ、その可能性を探る。すなわち、これをうまく制御することができれば、高エネルギー状態にある反応性分子に内在する熱エネルギーを結合形成や骨格変換のための化学エネルギーに変換することにより、通常では合成の困難な高次構造の迅速かつ精密な合成が可能になるものと期待できる。

このような背景の下、研究項目 1 では高反応性分子の適切な設計と、これの逐次的な活性化を鍵とする反応集積化によって、コア分子への官能基の選択的導入や多環式構造導入法の開発を目指した。

<反応性分子の自発的反應集積化>



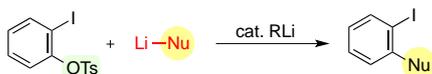
### ②研究実施方法

高反応性分子としてベンザインを取り上げ、同一分子内に複数のベンザイン発生部位を持つポリアラインをコアとする複数の  $\pi$  電子系の導入を指向した高効率反応集積化法の開発に取り組んだ。また、典型金属を触媒として、これまで実現が困難であったベンザインの触媒的発生とこれを活用した新しい官能基導入法の開発を試みた(研究項目 3 で示しているベンザインとイソベンゾフランの環化付加反応の開発もこれらの研究に関連する内容である。)

### ③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

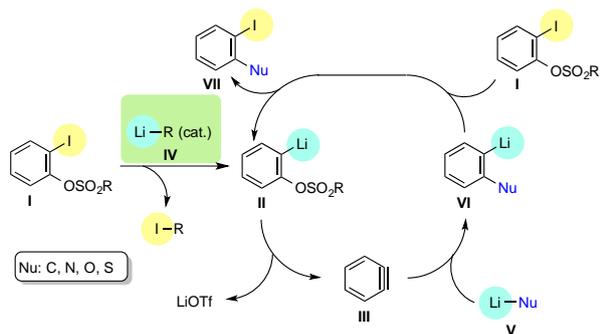
上記反応集積化を実現するには、ポリアラインの位置選択的な発生と  $\pi$  電子系ユニットの官能基選択的な導入が重要である。種々検討の結果、ポリアライン前駆体の脱離基をうまく区別すると、ベンザインの発生速度に差が生じ、逐次的なベンザインの発生と選択的な官能基の導入が可能であることを見出した。特に、アルキルリチウムはベンザインの触媒的な発生剤として有効であり、各種求核剤による求核付加と引き続くヨウ素化によって種々の官能基が導入されたヨードベンゼンを選択的に与えることを明らかにした(論文投稿準備中)。このようにベンザイン前駆体の適切な設計と反応条件の適切な設定によって、ベンザインの触媒的な発生に初めて成功した。この手法は従来の量論反応では容易ではないハロゲン原子、ヘテロ原子等の多様な官能基の導入が可能で、合成上優れている。

<触媒的ベンザイン発生と官能基化>



アルキルリチウムを触媒とするベンザインの触媒的な発生に初めて成功。多様な官能基の導入が可能

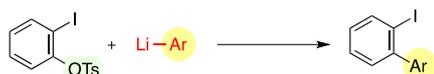
Manuscript in preparation.



さらに、触媒的ベンザイン発生の新たな展開として、多様な芳香環の導入を可能にする触媒サイクルの開拓に成功し、新しい芳香環連結法を開発することができた。この方法は従来法で用いられる遷移金属触媒を全く必要としないこと、また得られる生成物はビアリール結合の隣接位にヨウ素原子を有しており、さらなる官能基変換が可能で、合成的に有用である(論文投稿準備中)。

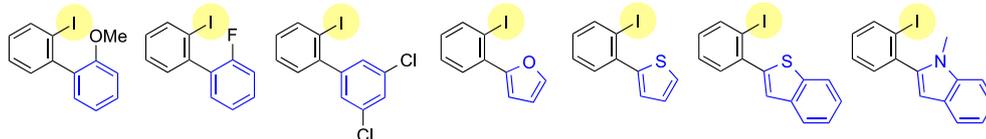
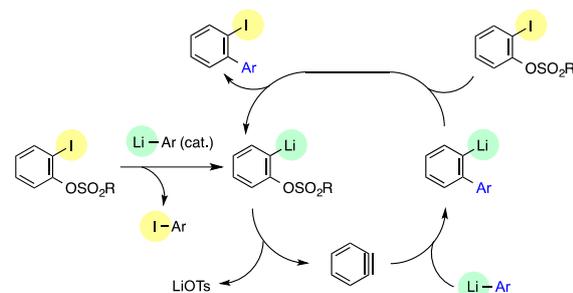
このようにして触媒的なベンザインの発生に基づいて可能になった二つの官能基導入法は、一般性に優れ、高度に縮環したπ電子系分子への芳香環導入によるπ共役系の拡張も可能なことから、多様な物性・機能を有する分子群を創製する観点で、強力な武器になる。このように新規触媒系の探索からポリアラインの反応集積化まで、当初の計画通り研究が進展している。

<触媒的ベンザイン発生と芳香環連結反応>



求核剤そのものをベンザイン発生の新触媒としてヘテロ環を含む多様なアリール基の導入が可能

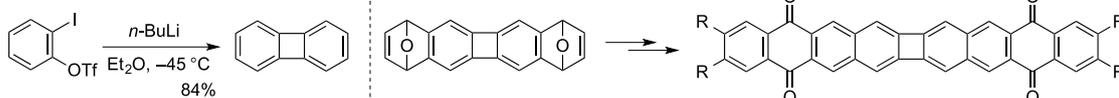
Manuscript in preparation.



④当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果

上述の触媒的ベンザイン発生に基づく官能基導入法を検討している過程で、ヨードアリールトリフラートにベンザイン発生剤として MeLi を作用させると、ベンザインの二量化がきれいに進行することを偶然にも発見した。従来、ベンザインの二量化はその収率が極めて低いため、ビフェニレン合成法として一般性に欠けていた。一方、新たに見出した方法ではベンザイン発生剤として MeLi を利用すると、高収率で二量化が進行することが明らかになった (MeLi 以外のアルキルリチウムでは反応は低収率で進行するのみである。)。実際、このベンザインの二量化を基盤として、ナフタレンジアマー誘導体の合成が可能になり、これから適切に環を伸長することによって、ポリアセンダイマー誘導体 (例えば、下記に示したテトラセンキノンドアマー) に変換することができた。これらの分子は、ひずみ構造と反芳香族構造を局所的に含むため、π電子系の部分的局在や小さなバンドギャップを持つと期待される [N]phenylene など新奇 π 共役系分子の創製が期待できる。

<ベンザインの二量化>



研究項目 2: 多官能性分子の高次反応集積化 (関西学院大学 羽村グループ)

① 研究のねらい

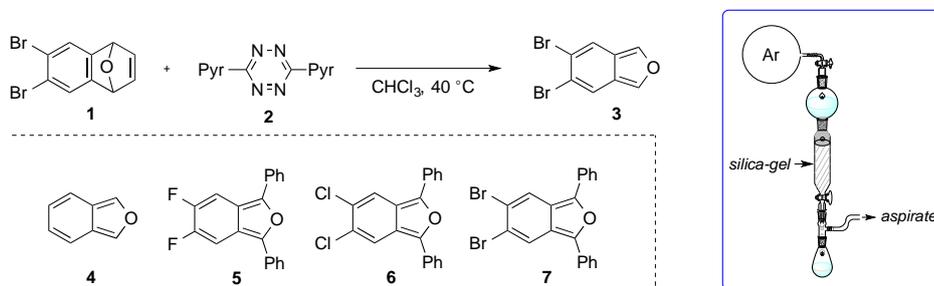
研究項目1で得られた知見を活かして、多方向への反応集積を可能にする高反応性分子の設計とこれの逐次活性化・伝播型活性化を鍵とする高次反応集積化法を編み出す。さらに、この手法を基盤として、二次元・三次元に $\pi$ 共役系が拡張された高次縮環芳香族化合物の合成に取り組み、これらの分子群の新たな物性・機能の開拓を図り、具体的な機能性材料の創製を目指す。

② 研究実施方法

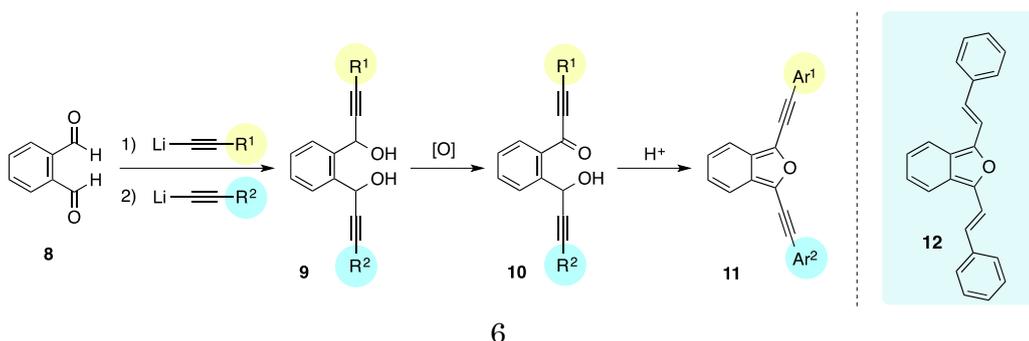
多方向への反応集積化を可能にする高反応性分子として、キノイド型構造に基づく特徴的な反応性を潜在するイソベンゾフランに着目し、まず初めに多官能性イソベンゾフランの効率的合成法の開発を検討した。また、同一分子内に複数のイソベンゾフラン発生部位を有する高次イソベンゾフランをコアとする多点型の逐次活性化による反応集積を検討した。

③ 採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§ 2. と関連します)と得られた成果<多官能性イソベンゾフランの合成>

平面  $10\pi$  系のイソベンゾフランは、その独特な $\pi$ 共役構造に由来する興味深い反応性を示す芳香族化合物である。しかし、イソベンゾフランはその高い反応性のため、用事調製によって反応に供するのがほとんどであり、合成反応への利用は限定されていた。これに対して我々は、既存法でイソベンゾフランを合成した後、これを純粋に得る方法を種々検討したところ、アルゴンガス雰囲気でシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行うと 1,3-位に置換基を持たないイソベンゾフランであっても純粋に精製できることを見出した。この単離・精製法で特筆すべきは、この方法を利用すれば母体化合物 **4** であってもこれを無色油状物質として純粋に入手できる点である。このように、イソベンゾフランの精製法を工夫することによって、これまで単離が困難であると考えられていた 1,3 位に置換基を持たないイソベンゾフランを純粋に合成できるようになった。一方、この方法を用いて置換誘導体を簡便に合成できることも明らかにした。ここで強調すべき点は、これらの貴重な発見によって $\pi$ 拡張型イソベンゾフランやイソベンゾフラントリマー、プロペラ状イソベンゾフランなどのユニークな $\pi$ 共役構造を有するイソベンゾフランの合成が可能となり、優れた基礎研究としての成果 1>、これらを合成ブロックとする斬新な分子設計と独自の合成戦略によって、機能性の面から興味を持たれる高次縮環 $\pi$ 電子系分子の創製に繋がっていることである(後述)。

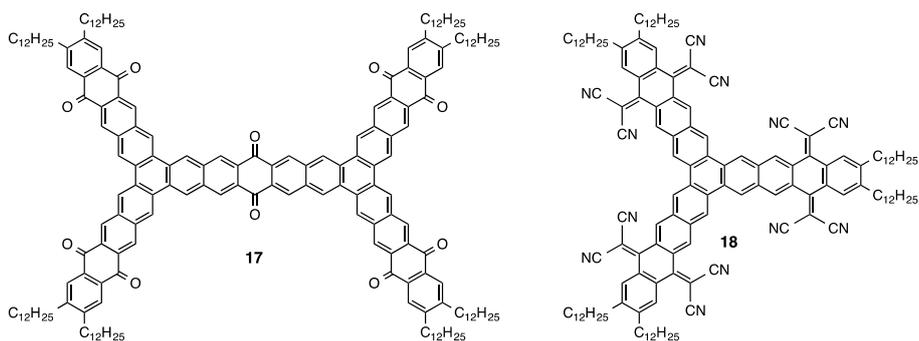
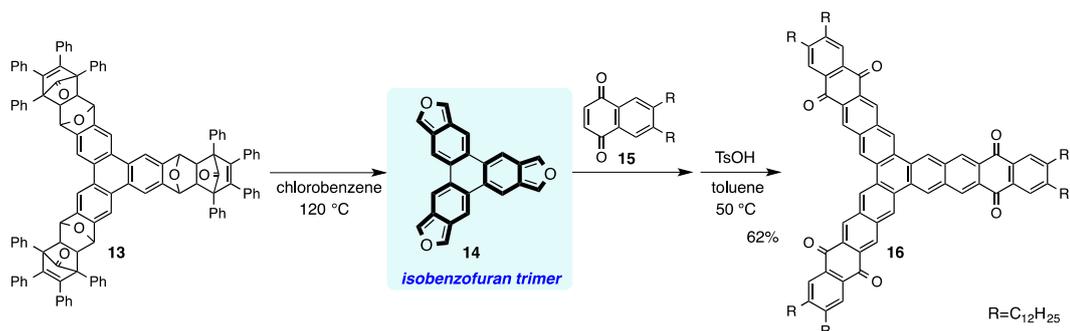


さらに、イソベンゾフランの $\pi$ 拡張型誘導体として、ジアルキニルイソベンゾフランの効率的合成法を開発した。この方法では、オルトフタルアルデヒドへのアルキニルリチウムの二重付加、選択的酸化、酸性条件での脱水・芳香族化を経て、ジアルケニル体 **12** を含む新規 $\pi$ 拡張型誘導体の合成が可能である(*Chem. Lett.* **2017**, *46*, *25*. *Selected as editor's choice.*)。新たに合成可能になったいくつかの $\pi$ 拡張型分子は優れた蛍光特性を示すことも明らかになっている。さらに、最近我々はこの合成法をイソベンゾヘテロールの合成に応用し、さらに、水溶性イソベンゾヘテロールの合成にも展開することができた。これらの結果は、水溶性の有機半導体材料の創製にも繋がる有用な知見である。

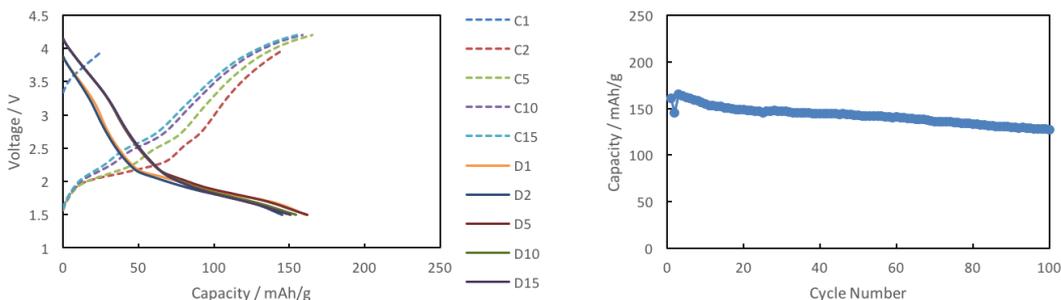


＜スターフェン型芳香族ポリケトン合成とリチウム二次電池への応用＞

次に、同一分子内に三つのイソベンゾフラン構造を有するイソベンゾフラントリマー**14**をコアとする三方向への反応集積化を駆使した円盤状型分子の合成を検討した。その結果、ベンザインの三量化によって簡便に得られる基質**13**がイソベンゾフラントリマー前駆体として機能することを見出した。すなわち、基質**13**をナフトキノ**15**の共存下で加熱すると、**14**の発生とともに連続的な環化付加反応が連続的に進行し、スターフェン型芳香族ポリケトン(例えば、化合物**16**)が効率良く合成できることを明らかにした(*Org. Lett.* **2017**, *19*, 4118)。また、この多重環化付加反応では加熱時間の短縮によって、二重環化付加体を選択的に得ることが可能であり、それを利用して蝶々型構造を有する芳香族ポリケトン**17**の合成を達成した。さらに、芳香族ポリケトンの各種誘導化について検討したところ、**16**に対する縮合反応を経て、物性・構造論的側面から興味を持たれる電子受容型分子**18**に変換することができた。実際、これらの化合物のCVを測定したところ、特徴的な多段階の酸化還元挙動を示すことが明らかになった。



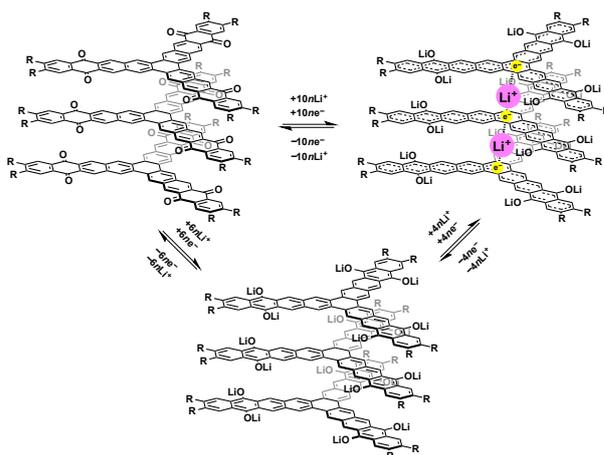
そこで次に、上述の反応集積化を駆使して合成可能になった円盤状型芳香族ポリケトンのリチウム二次電池への応用を図った。具体的には、構造の多様性を活かした多段階酸化還元システムの構築による容量の向上を期待し、スターフェン型芳香族ポリケトン**16**の正極活物質への利用を検討した(関西学院大学 吉川准教授との共同研究)。この際、円盤状  $\pi$  電子構造の集積に基づく超分子構造体の形成によって、還元状態がより安定化され、対応する単量体よりも充放電特性が向上することを期待した。実際、ペレット状の正極材料を作成(ポリケトン**16**/炭素/PVDF = 1/7/2)し、その性能を評価したところ、すべてのカルボニル基が還元された際の理論容量(91 mAh/g)に比べて放電容量が大幅に向上した(202 mAh/g)。しかも、この正極材料では100サイクル目の測定においても大幅な容量の低下が見られなかった。



理論容量 91 mAh/g    放電容量 202 mAh/g

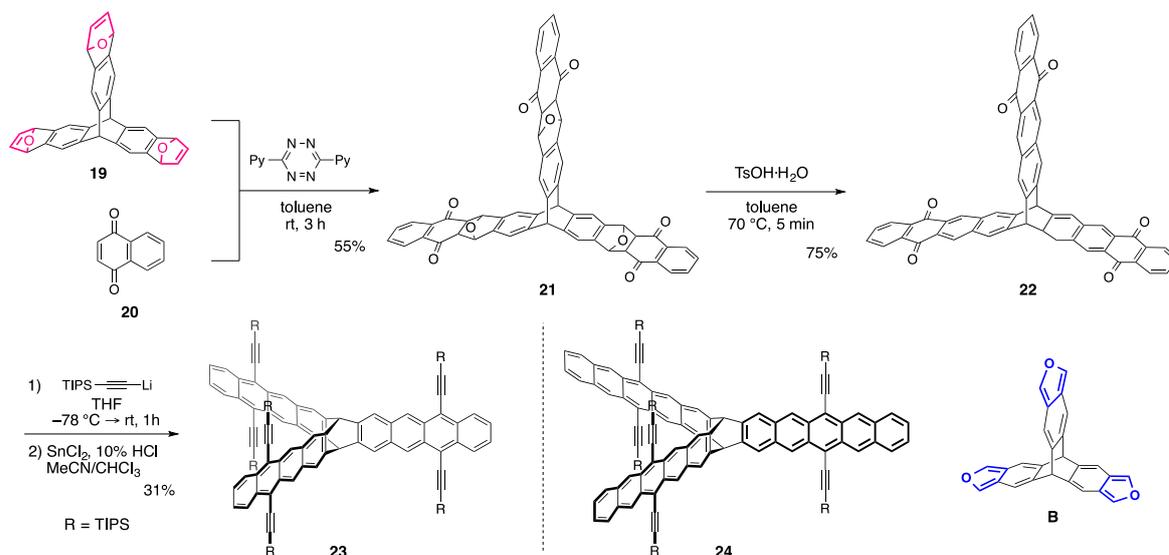
このように、スターフェン型芳香族ポリケトン正極活物質として極めて有望な材料であることが明らかになった。現在、アルキル鎖長を変えた芳香族ポリケトン誘導体の合成とこれより作成した二次電池の性能評価を検討中である。中でも、理論量よりも高い放電容量を示す要因として挙げている超分子構造体の形成(右図)を裏付けるため、固体 CV や各種スペクトル測定による構造的要因を探っているところである。これらの結果をもとに、その起源を明らかにし、高性能二次電池の創製に向けて新たな分子設計にフィードバックしたい。

以上のように、新しい円盤状  $\pi$  電子系の合成とその機能化に成功しており、当初の計画目標を達成していると言える。



④当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果<プロペラ状構造を持つイソベンゾフランを合成ブロックとする高次イプチセンの合成>

イプチセンは[2.2.2]ビシクロオクタリエン骨格に複数の芳香環が三方向に縮環し、 $\pi$  共役系が三次元空間に拡張した独特の構造を有することから、新機軸の有機半導体材料や超分子集合体配位子、さらには人工モーターの構成要素として多岐にわたる利用・展開が期待される。我々は、 $D_{3h}$  対称を持つイプチセンをモチーフとして、その剛直さに加えてスルースペース相互作用による空間  $\pi$  共役が可能な構造的特徴を最大限に活かした三次元  $\pi$  共役系分子の合成を目指し、プロペラ状構造を持つイソベンゾフランを合成ブロックとする反応集積化・機能化を試みた。中でも、(1)ベンザインの連続的環付加反応を駆使したトリスペンタセンの合成、(2)複数のトリプチセン型合成ブロックを適切な反応条件でベルト状に連結させたシクロイプチセンの合成、(3)三つの独立したイソベンゾヘテロールから構成されるイプチセン型色素の合成、(4)トリスペンタセンやトリスイソベンゾヘテロールの一重項分裂のメカニズム解明と高効率太陽電池への応用、を目的として、H28 年度より研究を開始した。その結果、研究課題1で示したイソベンゾフラン合成の知見を基に、適切に前駆体を設定することによってプロペラ状イソベンゾフラン **B** の合成に成功した<優れた基礎研究としての成果 1>。この分子は純粋に単離・精製が可能である。さらに、これをコアとするアラインあるいはナフトキノンとの三重環化付加反応を利用してポリケトン **22** を合成した後、これに対するアルキニルリチウムの六重付加と芳香族化によってプロペラ状トリステトラセン **23** の初の合成を達成した。さらに、この方法を利用してトリスペンタセン **24** の合成にも成功しており、現在、これらの化合物の空間  $\pi$  共役や超分子構造体の生成、分子内一重項分裂等、諸性質の解明を行っている。



研究項目 3：アクセプター部位含有  $\pi$  電子系(関西学院大学 羽村グループ)

①研究のねらい

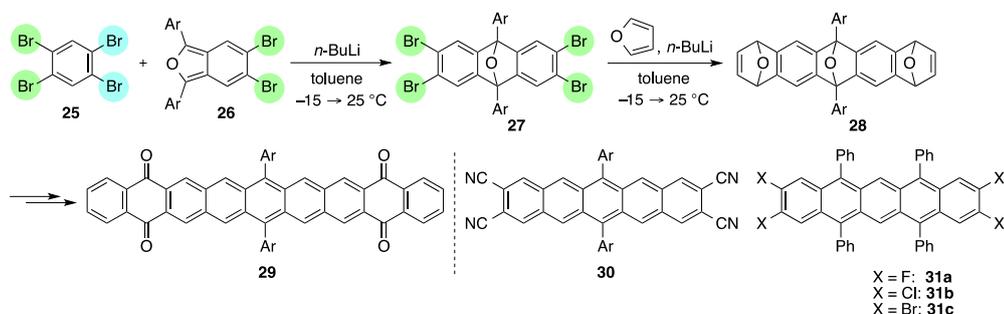
研究項目 1 で示したイソベンゾフランの新規合成法を基盤とする高次ポリアセンの合成と機能開拓を目指した。特に、電子受容部位を含有するイソベンゾフランを用いたユニークな骨格構築法の開発により、これまで合成が困難であった高度に芳香環が縮環した  $\pi$  電子系分子の創製を試みた。さらに、新たに合成可能になった化合物の有機半導体材料や色素増感太陽電池への展開を図った。

②研究実施方法

イソベンゾフランと各種ジエノフィルとの環化付加反応を基盤とする新たな骨格構築法の開発を検討した。特に、各種合成ブロックを効率良く組み立てる手法と機能発現に重要な官能基を選択的に導入する手法を検討するとともに、研究項目 1, 2 で得られた知見をうまく活用しながら、ポリアセン及びヘテロポリアセン(イソアセノヘテロール)の標的分子を具体的に定め、それらの合成を試みた。また、新たにアプローチが可能になった各種ポリアセンの有機半導体材料への応用・展開として、ハロゲン化ペンタセンを用いた有機電界効果トランジスタの作製と性能評価を行った。さらに、独自に開発したイソベンゾフラン合成法を基盤として、イソベンゾヘテロールを  $\pi$  スペースャーとする D- $\pi$ -A 型の新色素の合成とこれらを用いた色素増感太陽電池の創製を行った。

③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§ 2. と関連します)と得られた成果<置換ポリアセンの合成と有機電界効果トランジスタへの応用>

イソベンゾフランをコアとする反応集積化を検討した結果、1) ベンザインとイソベンゾフランの環化付加反応、2) エポキシナフタレンとイソベンゾフランの環化付加反応、3) 環選択的なイソベンゾフランの発生による逐次的な環化付加反応、の三つのアプローチにより、多様な多環式芳香族骨格の自在合成が可能になった。また、これらの手法を基盤として、種々の機能性材料への展開が期待できる電子受容型ペンタセン、ドナー・アクセプター型ペンタセン、可溶性ペンタセンへと簡便に変換することができた(優れた基礎研究としての成果 2)。一連の合成を通じて、芳香族骨格の両端のベンゼン環に電子求引性置換基を持つ化合物はシリカゲルクロマトグラフィーや GPC による精製が可能であり、光耐久性が十分にあることがわかった。この合成法を利用すれば、ペンタセン上にさまざまな官能基(カルボニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基)を導入できるため、 $\pi$  電子系に対する電子構造のチューニングが可能である。従来、電子輸送型(n 型)有機半導体はフラーレン誘導体がよく知られているものの、正孔輸送型(p 型)に比べて圧倒的にその報告例が少ないことを考慮すると、本手法を利用した新機軸の n 型半導体材料の創製が期待できる。



このように、イソベンゾフランを合成ブロックとする反応集積化によって置換ペンタセンライブラリーの構築が可能となり、各化合物の物性・機能を網羅的に調査できる状況である。

pentacenes	$E_{1/2}^{ox}$ (V) <sup>a</sup>	$E_{1/2}^{red}$ (V) <sup>a</sup>	$E_{HOMO}$ (eV) <sup>b</sup>	$E_{LUMO}^{opt}$ (eV)	$E_g^{opt}$ (eV) <sup>c</sup>	$\lambda_{max}^{onset}$ (nm)
<b>31a</b> : F	0.37	-1.75	-5.17	-3.18	1.99	622
<b>31b</b> : Cl	0.39	-1.62	-5.19	-3.29	1.90	651
<b>31c</b> : Br	0.40	-1.56	-5.20	-3.21	1.89	656

<sup>a</sup> Recorded  $E_{1/2}$  values vs Fc/Fc<sup>+</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with TBAPF<sub>6</sub> as supporting electrolyte; Ag/AgNO<sub>3</sub> as reference electrode; glassy carbon as working electrode; Pt wire as counter electrode. <sup>b</sup>  $E_{LUMO} = -(4.8 + E_{1/2}^{red})$  eV. <sup>c</sup> Optical HOMO-LUMO gaps determined from the equations  $E_g = (1240 / \lambda_{max}^{onset})$  eV.

そこで、研究の最終目標として掲げている p 型及び n 型の新規有機半導体材料の創製を行うべく、act-c 研究のメンバーである森健彦教授(東工大)らと置換ペンタセンの有機電界効果トランジスタへの応用研究を H28 年度より開始した。具体的には、電子求引効果により n 型の半導体特性を示すことが期待されるハロゲン化ペンタセン **31** の可能性を探った。まず、CV 測定から、これらの化合物の LUMO のエネルギー

一準位はハロゲン原子の存在により、母体化合物に比べて効果的に低いことが明らかになっている。そこで、実際にハロゲン化ペンタセンを活性層としたトップ-コンタクト型の電界効果トランジスタを作製した。すなわち、SiO<sub>2</sub> 基板上に絶縁層としてテトラテトラコンタン (*n*-C<sub>44</sub>H<sub>90</sub>, TTC) を膜厚 20 nm となるように製膜した後、各ペンタセンを真空蒸着し、50 nm の薄膜を作製した。次に、薄膜トランジスタのゲート電極には *n* 型 Si、ソースドレイン電極には Au を用いてチャンネル長とチャンネル幅はそれぞれ 100 μm、1000 μm とし、薄膜トランジスタの伝達特性および出力特性を真空中で測定した。その結果、フッ化ペンタセン **31a** 及び臭化ペンタセン **31c** の薄膜トランジスタは *p* 型として動作し、その正孔移動度はフッ化体で  $\mu_h = 4.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、臭化体で  $\mu_h = 2.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  となった。一方、興味深いことにクロロペンタセン **31b** では、アンバイポーラー特性を示し、 $\mu_h = 0.016 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と  $\mu_e = 6.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  となり、正孔移動度の方が電子移動度よりも一桁程度高くなった。

pentacene	$\mu_{\text{ave}}^a$ (cm <sup>2</sup> /Vs) under vacuum		$\mu_{\text{max}}$ (cm <sup>2</sup> /Vs) under vacuum		$V_{\text{th}}^a$ (V)		$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}^a$	
	Hole	Electron	Hole	Electron	Hole	Electron	Hole	Electron
<b>31a</b> : F	$4.4 \times 10^{-5}$	—	$6.0 \times 10^{-5}$	—	-8.7	—	$5 \times 10^2$	—
<b>31b</b> : Cl	0.013	$3.3 \times 10^{-3}$	0.016	$6.4 \times 10^{-3}$	-4.8	58	$3 \times 10^3$	$2 \times 10^5$
<b>31c</b> : Br	$2.3 \times 10^{-4}$	—	$2.9 \times 10^{-4}$	—	3.0	—	$3 \times 10^4$	—

<sup>a</sup>Average of 5 transistors

#### <D-π-A 型のイソベンゾヘテロールの合成と色素増感太陽電池の創製>

研究課題 1 で示した π 拡張型イソベンゾフランの合成を基盤として、ジアールイソベンゾフランを適切に変換することにより、イソベンゾチオフェンおよびイソベンゾセレンフェンを π スペーサーとする D-π-A 型の色素分子を合成することができた。これらはキノイド構造に基づく π 共役系の有効な拡張とドナー・アクセプター型構造に基づく効率的な電荷分離状態の生成が期待できる。実際、種々の D-π-A 型色素を用いて色素増感太陽電池を創製し、その特性を評価したところ、芳香環上に *s*-Bu 基を導入した色素において短絡電流密度は  $J_{\text{sc}} = 15.13 \text{ mA cm}^{-2}$ 、開放端電圧  $V_{\text{oc}} = 0.71$ 、曲線因子  $FF = 0.70$ 、光電変換効率 7.53% と優れた値を示した。また、π スペーサー側に長鎖アルキル基を導入することも立体的な嵩高さを稼ぐ上で有効であることがわかった。さらに、TiO<sub>2</sub> への浸漬時間も変換効率に影響を及ぼした (論文投稿準備中)。これまで、各種ヘテロ環を π スペーサーとする様々な D-π-A 型色素が開発されてきたが、このようにキノイド型構造を π スペーサーとする新しい色素分子は、上で述べた設計指針の通りに有効に π 共役系が拡張され、既存分子と比較して優れた特性を示すことを明らかにできた。

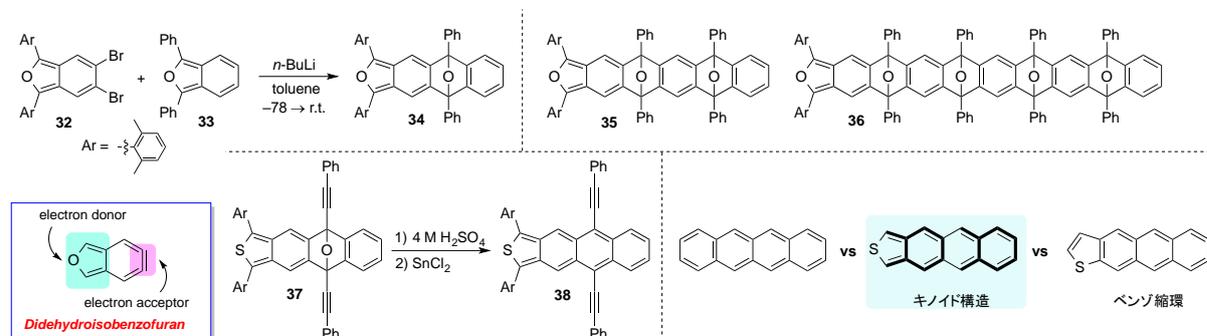
$J_{\text{sc}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	12.33	<b>13.10</b>	13.34	15.13	12.29
$V_{\text{oc}}$ (V)	0.71	<b>0.73</b>	0.71	0.71	0.69
$FF$	0.72	<b>0.73</b>	0.74	0.70	0.70
$\eta$ (%)	6.33	<b>7.03</b>	7.01	<b>7.53</b>	6.70
					7.02

Device: Glass/FTO/TiO<sub>2</sub>/Dye/0.1 M LiI, 25 mM I<sub>2</sub>, 0.6 M DMPPII, 0.5 TBP in CH<sub>3</sub>CN/Pt/Glass

#### <新規高反応性分子であるジデヒドロイソベンゾフランを活用した高次ヘテロアセンの合成>

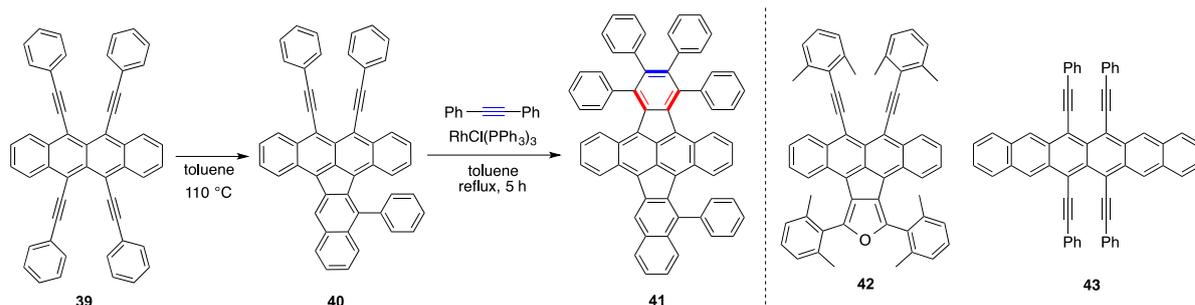
イソベンゾフランを合成ブロックとする反応集積化によって円盤状型芳香族ポリケトン (課題 2) や置換ポリアセン (課題 3) の高効率合成が可能になった。また、これらを活用したリチウム二次電池や有機電界効果トランジスタへの応用も可能であることを述べた。これらの化合物の合成ではイソベンゾフランをジェン成分とする環化付加反応によって高次構造の構築が可能になったが、イソベンゾフラン骨格に電子受容

部位を組み込むことができれば、ドナー・アクセプター型の相互作用に基づく連続性の確保により、より複雑な高次構造の合成を可能にするユニークな骨格構築法の開発が期待できる。種々検討の結果、ジブロモイソベンゾフランに *n*-BuLi を作用させると、臭素-リチウム交換とリチウムブロミドの脱離によってジデヒドロイソベンゾフランが効率良く発生することを見出した。この際、イソベンゾフランの共存下で反応を行うと、[2+4]環化付加反応が高収率で進行した。この反応では、反応条件の適切な選択により、多重環化付加体の生成を制御できる特徴を有している。現在までに四重付加体の選択的構築まで可能になっている。さらに、この反応をイソベンゾチオフェンの化学にも展開し、ジデヒドロイソベンゾチオフェンを用いた同様の環化付加反応によって、イソアントラセノチオフェン **38** を合成することに成功した。この分子はベンゾ縮環型分子と比較してキノイド構造が強調された独特の  $\pi$  電子構造を有しているが、その最大吸収波長は 734 nm と等電子構造のテトラセンと比較して、近赤外領域まで大幅に高波長シフトすることがわかった。このように、キノイド型合成ブロックを適切に連結することによって、 $\pi$  電子系を有効に拡張できることが明らかになった。これまでベンゾ縮環型のヘテロアセンは、滝宮教授らの先駆的な研究によって種々の誘導体が合成され、有機半導体材料への応用も幅広く展開されている。一方で、イソベンゾ型分子は、ユニークな  $\pi$  共役構造を持つにもかかわらず、合成法の欠如のため、その化学は未開拓であった。今後、独自に開発した合成手法を基盤として、イソベンゾ型構造を持つ種々の誘導体が合成され、それらの化合物の新物性・機能の発見に基づく機能性材料の創製が実現できるものと期待している。



④当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果 <  $\pi$  拡張型ルブレンの合成と  $\pi$  電子密集分子を利用した新反応・新機能 >

研究開始当初は、反応集積化に利用できるイソベンゾフランが限定されていたため、検討課題に制限があったが、 $\pi$  拡張型のイソベンゾフランの合成に成功したことで、これらを合成ブロックとする斬新な反応設計が可能になった。中でも、ジアルキニルイソベンゾフランとアラインとの環化付加反応によって、 $\pi$  電子系が密集した特徴的な  $\pi$  共役構造を有する  $\pi$  拡張型ルブレン **39** の合成に成功した。各アセチレン部位が近接した構造を持つこの化合物は分子内環化付加反応によるインデノテトラセン **40** の形成や酸素酸化によるフラン環 **42** の構築など、ユニークな反応性が続々と明らかになってきている。最近では、この手法をジアルキニルイソナフトフランの反応集積化に応用・展開し、テトラセン構造の横方向に新たに芳香環を縮環させたテトラアルキニルヘキサセン **43** の合成にも成功している(優れた基礎研究としての成果 2)。この化合物の最大吸収波長は 7849 nm となり、母体化合物に比べて 150 nm 以上高波長シフトすることが分った。これらの分子は  $\pi$  電子系の拡張に伴う HOMO-LUMO ギャップの減少と分子間  $\pi$ - $\pi$  相互作用の増大によって高い半導体特性が期待される。特に、ペンタセンよりも縮環数の大きなポリアセンの合成は極めて限定されており、共同研究を強力に推進することで、高機能性材料の創製に繋げたい。



## § 6. 成果発表等

### (1)原著論文発表 【国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌 10件】

1. T. Hamura, R. Nakayama, “A one-pot preparation of 1,3-diarylisobenzofuran”, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1013–1015. (DOI: 10.1246/cl.130398)
2. T. Hamura, R. Nakayama, K. Hanada, Y. Sakano, R. Katoono, K. Fujiwara, T. Suzuk, “Time-integrated One-pot Synthesis, X-ray Structure, and Redox Properties of Electrochromic 1,3-Diarylisobenzofurans”, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1244–1246 (DOI: 10.1246/cl.130479)
3. H. Haneda, S. Eda, M. Aratani, T. Hamura, “Dibromoisobenzofuran as a Formal Equivalent of Didehydro-isobenzofuran: Reactive Platform for Expedient Assembly of Polycycles”, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 286–289. (DOI: 10.1021/ol4032792)
4. K. Asahina, S. Matsuoka, R. Nakayama, T. Hamura, “An efficient synthetic route to 1,3-bis(arylethynyl)isobenzofuran by using alkoxybenzocyclobutenone as a reactive platform”, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 9773–9776. (DOI: 10.1039/c4ob02012j)
5. S. Eda, F. Eguchi, H. Haneda, T. Hamura, “New Synthetic Route to Substituted Tetracenes and Pentacenes via Stereoselective [4+2] Cycloadditions of 1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalene and Isobenzofuran”, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5963. (DOI: 10.1039/c5cc00077g)
6. S. Eda, T. Hamura, “Selective Halogen–Lithium Exchange of 1,2-Dihaloarenes for Successive [2+4] Cycloadditions of Arynes and Isobenzofurans”, *Molecules*, **2015**, 19449–19462. (*Special Issue in Development and Application of Aryne Chemistry*). (DOI:10.3390/molecules201019449)
7. R. Akita, K. Kawanishi, T. Hamura, “Ring Selective Generation of Isobenzofuran for Divergent Access to Polycyclic Aromatic Compounds”, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3094–3097. (DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01364).
8. H. Tozawa, K. Kitamura, T. Hamura, “Water-soluble 1,3-Diarylisobenzoheterols: Syntheses and Characterization”, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 703. (DOI: 10.1246/cl.170137)
9. R. Kudo, K. Kitamura, T. Hamura, “1,3-Dialkynyl- and 1,3-dialkenyl-isobenzofurans: new  $\pi$ -extended congeners prepared by double nucleophilic addition of alkynyllithiums to o-phthalaldehyde”, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 25. *Selected as editor's choice*. (DOI: 10.1246/cl.160884)
10. H. Tozawa, T. Kakuda, K. Adachi, T. Hamura, “Star-Shaped Polycyclic Aromatic Ketones via 3-Fold Cycloadditions of Isobenzofuran Trimer Equivalent”, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4118. (DOI: 10.1021/acs.orglett.7b01932)

### (2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. T. Hamura, “Synthesis of Highly Condensed Aromatic Compounds by Using Isobenzofurans”, *J. Synth. Org. Chem.* **2016**, *74*, 316–325.

### (3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

#### ① 招待講演 (国内会議 10件、国際会議 1件)

1. 羽村季之(関西学院大学), イソベンゾフランを用いた新しい合成手法の開発と応用, 平成 25 年度 IBB セミナー, 東京医科歯科大学, 2014 年 3 月 7 日
2. 羽村季之(関西学院大学), Efficient Access to Novel  $\pi$ -Conjugated Compounds Using Reactive Molecules, The First Asian Conference for “MONODUKURI” Strategy by Synthetic Organic Chemistry, 沖縄, 2013 年 7 月 19 日
3. 羽村季之(関西学院大学), イソベンゾフランを用いた新しい合成手法の開発と応用, 工学部講演会, 岐阜大学, 2014 年 7 月 23 日
4. 羽村季之(関西学院大学),  $\pi$  共役系分子の自在合成法の開発と機能開拓, 工学部講演会, 大分大学, 2014 年 7 月 9 日
5. 羽村季之(関西学院大学), 高反応性分子を駆使した新規  $\pi$  共役系分子の合成, 「有機合成のニュートレンド 2015」(大阪科学技術センター), 2015 年 2 月 3 日
6. 羽村季之(関西学院大学), 高反応性分子を駆使した新規  $\pi$  共役系分子の合成, 日本化学会第 95 回春季年会, 千葉(船橋), 2015 年 3 月 26 日
7. 羽村季之(関西学院大学), 高反応性分子を駆使した高次縮環  $\pi$  電子系分子の創製, 第 31 回若手化学者のための化学道場, 兵庫県・淡路市, 2015 年 8 月 27 日

8. 羽村季之(関西学院大学), イソベンゾフランを活用する新規  $\pi$  共役系分子の合成研究, 日本化学会第 96 回春季年会, 同志社大学(京田辺), 2016 年 3 月 25 日
9. 羽村季之(関西学院大学), 高反応性分子を駆使した高次縮環  $\pi$  電子系分子の創製, 第 3 回次世代の有機化学・広島シンポジウム, 広島大学 (広島県・東広島市), 2016 年 10 月 7 日
10. 羽村季之(関西学院大学), Efficient Access to Novel  $\pi$ -Conjugated Compounds Using Reactive Molecules, 第 48 回構造有機化学若手の会, 白浜荘 (滋賀県・高島市), 2016 年 8 月 3 日
11. 羽村季之(関西学院大学), 高反応性分子を駆使した高次縮環  $\pi$  電子系分子の創製, 先端有機化学セミナー, 九州大学 (先導物質化学研究所), 2017 年 1 月 23 日
12. 羽村季之(関西学院大学), 高反応性分子を駆使した高次縮環  $\pi$  電子系分子の創製, 工学部講演会, 熊本大学, 2017 年 8 月 28 日

② 口頭発表 (国内会議 38 件、国際会議 0 件)

1. 江口史晃(関西学院大学), 羽田大志(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), エポキシナフタレンとイソベンゾフランの立体選択的環付加反応の開発とその応用, 日本化学会第 94 回春季年会, 名古屋大学, 2014 年 3 月 30 日
2. 江田昌平(関西学院大学), 羽田大志(関西学院大学), 荒谷真佐登(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), イソベンゾフランの連続的環付加反応を基盤とする電子求引性基含有置換ペンタセンの合成, 日本化学会第 94 回春季年会, 名古屋大学, 2014 年 3 月 30 日
3. 丸山大輔(関西学院大学), 武田麻(関西学院大学), 鈴木啓介(東京工業大学), 羽村季之(関西学院大学), ベンザインのヨードアリアル化によるビアリアル化合物の効率的合成法の開発, 日本化学会第 94 回春季年会, 名古屋大学, 2014 年 3 月 28 日
4. 羽村季之(関西学院大学), 戸澤仁志(関西学院大学), 村田靖次郎(京都大学), 若宮淳志(京都大学), イソベンゾチオフェン骨格を  $\pi$  スペーサーとして用いた D- $\pi$ -A 型色素材料の開発, 日本化学会第 94 回春季年会, 名古屋大学, 2014 年 3 月 28 日
5. 穂田梨恵(関西学院大学), 川西和樹(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), 環選択的なイソベンゾフランの発生を鍵とする置換ポリアセン類の合成, 日本化学会第 94 回春季年会, 名古屋大学, 2014 年 3 月 29 日
6. 羽村季之(関西学院大学), 松岡卓(関西学院大学), 小川浩平(九州大学), 井川和宣(九州大学), 友岡克彦(九州大学), (1,10)アントラセノファン合成と立体化学研究, 日本化学会第 94 回春季年会, 名古屋大学, 2014 年 3 月 29 日
7. 松岡卓(関西学院大学), 杉本遼(関西学院大学), 忠田悠(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), ジブロモイソベンゾフランを用いたジデヒドロイソベンゾフランの発生と環付加反応の開発, 日本化学会第 94 回春季年会, 名古屋大学, 2014 年 3 月 29 日
8. 朝比奈健太(関西学院大学), 中山涼介(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), ジアルキニルイソベンゾフランの効率的合成法の開発, 日本化学会第 94 回春季年会, 名古屋大学, 2014 年 3 月 30 日
9. 羽村季之(関西学院大学), 面不齊アセノファン類の合成と機能開拓、物質・デバイス共同研究拠点 研究会, 九州大学, 2014 年 3 月 4 日
10. 江田昌平(関西学院大学), 羽田大志(関西学院大学), 江口史晃(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), イソベンゾフランの連続的環付加反応を基盤とした置換ペンタセンの合成, 第 25 回基礎有機化学討論会, 宮城(仙台), 2014 年 9 月 7 日
11. 江田昌平(関西学院大学), 江口史晃(関西学院大学), 工藤涼司(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), イソベンゾフランの連続的環付加反応を駆使した置換ペンタセンの合成, 第 106 回有機合成シンポジウム, 東京, 2014 年 11 月 6 日
12. 朝比奈健太(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), ジアルキニルイソベンゾフランを用いた拡張  $\pi$  共役系分子の合成研究, 日本化学会第 95 回春季年会, 千葉(船橋), 2015 年 3 月 27 日
13. 江田昌平(関西学院大学), 江口史晃(関西学院大学), 工藤涼司(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), ジエポキシペンタセンの芳香族化による置換ペンタセンの合成, 日本化学会第 95 回春季年会, 千葉(船橋), 2015 年 3 月 27 日

14. 羽村季之(関西学院大学), 戸澤仁志(関西学院大学), 片岡裕貴(関西学院大学), 村田靖次郎(京都大学), 若宮淳志(京都大学), イソベンゾヘテロール骨格を $\pi$ スパーサーとして用いた D- $\pi$ -A 型色素材料の開発, 日本化学会第 95 回春季年会, 千葉(船橋), 2015 年 3 月 28 日
15. 松岡卓(関西学院大学), 杉本遼(関西学院大学), 忠田悠(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), ジデヒドロイソベンゾヘテロールの[4+2]環付加反応を基盤とする高次縮環 $\pi$ 電子系分子の合成, 日本化学会第 95 回春季年会, 千葉(船橋), 2015 年 3 月 28 日
16. 羽村季之(関西学院大学), 西田伊吹(関西学院大学), 松岡卓(関西学院大学), 小川浩平(九州大学), 井川和宣(九州大学), 友岡克彦(九州大学), (1,10)アントラセノファン類の合成とその反応性, 立体化学に関する研究, 日本化学会第 95 回春季年会, 千葉(船橋), 2015 年 3 月 28 日
17. 丸山大輔(関西学院大学), 武田麻(関西学院大学), 鈴木啓介(東京工業大学), 羽村季之(関西学院大学), 触媒的ベンザイン発生を鍵とする位置選択的な芳香環連結反応の開発, 日本化学会第 95 回春季年会, 千葉(船橋), 2015 年 3 月 27 日
18. 北村圭(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), イソベンゾフランを活用する新規 $\pi$ 共役系分子の合成研究, 日本化学会第 96 回春季年会, 同志社大学(京田辺), 2016 年 3 月 25 日
19. 長井由作(関西学院大学), 北村圭(関西学院大学), 張可樹(関西学院大学), 朝比奈健太(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学),  $\pi$ 電子拡張型ルブレン誘導体の合成, 日本化学会第 96 回春季年会, 同志社大学(京田辺), 2016 年 3 月 25 日
20. 工藤涼司(関西学院大学), 朝比奈健太(関西学院大学), 中山涼介(関西学院大学), 北村圭(関西学院大学), 羽村季之, 置換イソベンゾフランの効率的合成法の開発, 日本化学会第 96 回春季年会, 同志社大学(京田辺), 2016 年 3 月 25 日
21. 戸澤仁志(関西学院大学), 片岡裕貴(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), イソベンゾフランのワンポット合成を基盤とする新規イソベンゾヘテロールの合成, 日本化学会第 96 回春季年会, 同志社大学(京田辺), 2016 年 3 月 25 日
22. 江田昌平(関西学院大学), 羽田大志(関西学院大学), 荒谷真佐登(関西学院大学), 江口史晃(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), イソベンゾフランの連続的環付加反応による多環式芳香族化合物の合成, 日本化学会第 96 回春季年会, 同志社大学(京田辺), 2016 年 3 月 25 日
23. 羽村季之(関西学院大学), 西田伊吹(関西学院大学), 松岡卓(関西学院大学), 小川浩平(九州大学), 井川和宣(九州大学), 友岡克彦(九州大学), (1,10)アントラセノファン類の合成とその立体化学に関する研究, 日本化学会第 96 回春季年会, 同志社大学(京田辺), 2016 年 3 月 26 日
24. 足立和彦(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), 安定型オルトキノジメタン類の合成と性質, 日本化学会第 96 回春季年会, 同志社大学(京田辺), 2016 年 3 月 26 日
25. 羽村季之(関西学院大学), 宮川肇(関西学院大学), 松岡卓(関西学院大学), ジデヒドロイソベンゾフランの環付加反応による新規 $\pi$ 共役系分子の合成, 日本化学会第 96 回春季年会, 同志社大学(京田辺), 2016 年 3 月 26 日
26. 江田昌平(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), ベンザインとイソベンゾフランの連続的環付加反応を利用した置換ペンタセンの合成, 第 2 回新学術領域研究「反応集積化が導く中分子戦略: 高次生物機能分子の創製」若手シンポジウム, 民間国民宿舎ニュー砂丘荘(鳥取県・鳥取市), 2016 年 8 月 19 日
27. 北村圭(関西学院大学), 朝比奈健太(関西学院大学), 長井由作(関西学院大学), 張可樹(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学),  $\pi$ 拡張型ルブレン類の合成と物性, 第 27 回基礎有機化学討論会, 広島国際会議場(広島県・広島市), 2016 年 9 月 1 日
28. 北村圭(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学),  $\pi$ 拡張ルブレンを基盤とする高次縮環芳香族化合物の合成, 機能性ナノ単一サイズ有機分子創製研究 パイスター分子制御による未来型物質変換研究拠点 2016 年度合同シンポジウム, 関西学院大学, 2016 年 9 月 5 日.
29. 長井由作(関西学院大学), 北村圭(関西学院大学), 張可樹(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学),  $\pi$ 拡張型ルブレン誘導体の効率的合成法の開発, 日本化学会第 97 春季年会, 慶應義塾大学(神奈川県・横浜市), 2017 年 3 月 17 日

30. 北村圭(関西学院大学), 長井由作(関西学院大学), 張可樹(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学),  $\pi$  拡張型ルブレンを活用する高次縮環芳香族化合物の合成研究, 日本化学会第 97 春季年会, 慶應義塾大学 (神奈川県・横浜市), 2017 年 3 月 17 日
31. 工藤涼司(関西学院大学), 北村圭(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), イソナフトフランを合成ブロックとする置換ペンタセンおよび置換ヘキサセンの合成研究, 日本化学会第 97 春季年会, 慶應義塾大学 (神奈川県・横浜市), 2017 年 3 月 17 日
32. 的場充弘(関西学院大学), 北村圭(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), アルキル鎖で連結したイソベンゾフランダイマーの合成研究, 日本化学会第 97 春季年会, 慶應義塾大学 (神奈川県・横浜市), 2017 年 3 月 17 日
33. 戸沢仁志(関西学院大学), 北村圭(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), 水溶性イソベンゾヘテロールの合成, 日本化学会第 97 春季年会, 慶應義塾大学 (神奈川県・横浜市), 2017 年 3 月 17 日
34. Shohei Eda(関西学院大学), Toshiyuki Hamura(関西学院大学), “An Efficient Synthesis of Substituted Pentacenes via Successive Cycloadditions of Isobenzofurans and Its Application to Organic Field Effect Transistors”, 日本化学会第 97 春季年会, 慶應義塾大学 (神奈川県・横浜市), 2017 年 3 月 17 日
35. Sunna Jung(関西学院大学), Toshiyuki Hamura(関西学院大学), “Synthetic Study of High-Ordered Iptycene Derivatives Using Isobenzofuran as a Reactive Platform”, 日本化学会第 97 春季年会, 慶應義塾大学 (神奈川県・横浜市), 2017 年 3 月 17 日
36. 足立和彦(関西学院大学), 戸沢仁志(関西学院大学), 吉川 浩史(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), スターフェン型芳香族ポリケトン類の合成とリチウムイオン二次電池への活用, 日本化学会第 97 春季年会, 慶應義塾大学 (神奈川県・横浜市), 2017 年 3 月 19 日
37. 宮川馨(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), ジデヒドロイソベンゾヘテロールの環付加反応を基盤とするイソアセノヘテロールの合成, 日本化学会第 97 春季年会, 慶應義塾大学 (神奈川県・横浜市), 2017 年 3 月 17 日
38. Sunna Jung(関西学院大学), Toshiyuki Hamura(関西学院大学), “Synthetic Study of High-Ordered Iptycene Derivatives Using Isobenzofuran as a Reactive Platform”, 第 28 回基礎有機化学討論会, 九州大学 (神奈川県・横浜市), 2017 年 9 月 7 日

③ ポスター発表 (国内会議 16 件、国際会議 4 件)

1. 江田昌平(関西学院大学), 羽田大志(関西学院大学), 荒谷真佐登(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), イソベンゾフランの連続的環付加反応を駆使した置換ペンタセンの合成, 第 33 回有機合成若手セミナー「明日の有機合成を担う人のために」, 神戸大学, 2013 年 8 月 2 日
2. 丸山大輔(関西学院大学), 武田麻(関西学院大学), 鈴木啓介(東京工業大学), 羽村季之(関西学院大学), ベンザインのヨードアリアル化反応の開発, 第 33 回有機合成若手セミナー「明日の有機合成を担う人のために」, 神戸大学, 2013 年 8 月 2 日
3. 江口史晃(関西学院大学), 羽田大志(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), イソベンゾフランとエポキシナフトレンの [4+2]環付加反応の開発, 第 48 回 有機反応若手の会, デュープレックス セミナーホテル, 2013 年 7 月 29 日
4. 戸澤仁志(関西学院大学), 角田貴優(関西学院大学), 芦田洋平(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), イソベンゾフラントリマーを用いた多重環付加反応の開発, 第 48 回 有機反応若手の会, デュープレックス セミナーホテル, 2013 年 7 月 29 日
5. 松岡卓(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), 井川和宣(九州大学), 友岡克彦(九州大学), Study on the Synthesis of Planar Chiral (1,10)Anthracenophane Derivatives, The First Asian Conference for “MONODUKURI” Strategy by Synthetic Organic Chemistry, 沖縄, 2013 年 7 月 19 日
6. 江田昌平(関西学院大学), 羽田大志(関西学院大学), 荒谷真佐登(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), Efficient Access to Substituted Pentacene Derivatives by Successive Cycloaddition of Isobenzofurans, The First Asian Conference for “MONODUKURI” Strategy by Synthetic Organic Chemistry, 沖縄, 2013 年 7 月 19 日
7. 戸澤仁志(関西学院大学), 角田貴優(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), イソベ

ンゾフラントリマーの三重環付加反応を鍵とする新規  $\pi$  共役系化合物の合成, 第 25 回基礎有機化学討論会, 宮城(仙台), 2014 年 9 月 7 日

8. 戸澤仁志(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), イソベンゾヘテロールを  $\pi$  骨格として用いた D- $\pi$ -A 型色素材料の開発, 兵庫県・淡路市, 2015 年 8 月 27 日

9. 長井由作(関西学院大学), 朝比奈健太(関西学院大学), 北村圭(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), 拡張  $\pi$  共役型ルブレンの合成研究, 兵庫県・淡路市, 2015 年 8 月 27 日

10. 浜田和貴(関西学院大学), 北村圭(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), 自己環形成反応を鍵とするベルト状分子の合成研究, 兵庫県・淡路市, 2015 年 8 月 27 日

11. 江田昌平(関西学院大学), 羽田大志(関西学院大学), 荒谷真佐登(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), ベンザインとイソベンゾフランの連続的環付加反応による多環式芳香族化合物の合成, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, 東京, 2015 年 10 月 13 日

12. 工藤涼司(関西学院大学), 朝比奈健太(関西学院大学), 中山涼介(関西学院大学), 北村圭(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), 置換イソベンゾフランの効率的合成法の開発, 第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015, 東京, 2015 年 10 月 13 日

13. 江田昌平(関西学院大学), 羽田大志(関西学院大学), 荒谷真佐登(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), イソベンゾフランのワンポット連続的環付加反応を基盤とした置換ペンタセンの合成, 第 5 回 JACI/GSC シンポジウム, ANA クラウンプラザホテル神戸(兵庫県・神戸市), 2016 年 6 月 2 日

14. 北村圭(関西学院大学), 朝比奈健太(関西学院大学), 長井由作(関西学院大学), 張可樹(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学),  $\pi$  電子拡張型ルブレン類の合成と物性, 第 2 回新学術領域研究「中分子戦略」若手シンポジウム, 民営国民宿舎ニュー砂丘荘(鳥取), 2016 年 8 月 19 日.

15. 宮川馨(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), “Syntheses of functionalized isobenzofurans by cycloaddition of didehydroisobenzofuran”, 第 48 回構造有機化学若手の会、白浜荘(滋賀県・高島市)、2016 年 8 月 3 日

16. 工藤涼司(関西学院大学), 北村圭(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), “Efficient Syntheses of 1,3-Dialkynylisobenzofurans”, 第 48 回構造有機化学若手の会、白浜荘(滋賀県・高島市)、2016 年 8 月 3 日

17. 足立和彦(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), “Syntheses of thermally stable ortho-quinodimethanes”, 第 48 回構造有機化学若手の会、白浜荘(滋賀県・高島市), 2016 年 8 月 3 日

18. 江田昌平(関西学院大学), 羽村季之(関西学院大学), ベンザインとイソベンゾフランの連続的環付加反応を基盤とした多環式芳香族化合物の合成, 第 27 回基礎有機化学討論会, 広島国際会議場(広島県・広島市), 2016 年 9 月 1 日

19. Shohei Eda(関西学院大学), Toshiyuki Hamura(関西学院大学), “An Efficient Synthetic Route to Polycyclic Aromatic Compounds via Successive Cycloadditions of Benzyne and Isobenzofurans”, The 10th International symposium on Integrated Synthesis, P-46, Japan (Hyogo, Awaji), November 18, 2016.

20. T. Hamura(関西学院大学), H. Tozawa(関西学院大学), H. Kataoka(関西学院大学), Y. Murata(関西学院大学), A. Wakamiya(関西学院大学), “Development of D- $\pi$ -A Dyes Containing Isobenzoheterol Unit as a  $\pi$ -Spacer” The 10<sup>th</sup> International Symposium on Integrated Synthesis, Japan (Hyogo, Awaji), November 18, 2016.

#### (4)知財出願

##### ① 国内出願 (2 件)

1. 「ルブレン誘導体及びその製造方法」、羽村 季之、2015 年 3 月 10 日、特願 2015-047616.
2. 「ルブレン誘導体及びその製造方法」、羽村 季之、2016 年 3 月 9 日、特願 2016-045378.

##### ② 海外出願 (0 件)

##### ③ その他の知的財産権

(他に記載すべき知的財産権があれば記入してください。(実用新案 意匠 プログラム著作権 等))

(5)受賞・報道等

①受賞

1. 村尾育英会学術賞、羽村 季之、2015年1月14日

②マスコミ(新聞・TV等)報道(プレス発表をした場合にはその概要も記入してください。)

1. 上記、村尾育英会学術賞受賞に関する記事。神戸新聞、村尾育英会学術賞、2015年2月24日

③その他

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

② 社会還元的な展開活動

## § 7. 研究期間中の活動

### (2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2013年6月26日	関西学院大学理工学部講演会	関西学院大学理工学部	40	東京工業大学 瀧川紘助教を招聘し、招待講演を行った。
2013年8月30日	関西学院大学理工学部講演会	関西学院大学理工学部	40	大阪大学 戸部義人教授を招聘し、招待講演を行った。
2013年9月26日	関西学院大学理工学部講演会	関西学院大学理工学部	40	京都大学 若宮淳志准教授を招聘し、招待講演を行った。
2014年6月19日	関西学院大学理工学部講演会	関西学院大学理工学部	40	東京工業大学森 健彦教授を招聘し、招待講演を行った。
2014年8月28日	関西学院大学理工学部講演会	関西学院大学理工学部	40	京都大学杉野目 道紀教授を招聘し、招待講演を行った。
2014年11月28日	関西学院大学理工学部講演会	関西学院大学理工学部	40	徳島大学難波 康佑教授を招聘し、招待講演を行った。
2015年8月25日	関西学院大学理工学部講演会	関西学院大学理工学部	40	広島大学山本陽介教授を招聘し、招待講演を行った。
2015年8月25日	関西学院大学理工学部講演会	関西学院大学理工学部	50	理化学研究所 田中克典 主任研究員を招聘し、招待講演を行った。
2016年8月30日	関西学院大学理工学部講演会	関西学院大学理工学部	50	東北大学山口雅彦教授を招聘し、招待講演を行った。
2016年12月16日	関西学院大学理工学部講演会	関西学院大学理工学部	60	岐阜大学村井利昭教授、広島大学安倍学 教授を招聘し、招待講演を行った。
2017年11月9日	関西学院大学理工学部講演会	関西学院大学理工学部	60	徳島大学難波 康佑教授を招聘し、招待公演を行った。