

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「不活性炭素結合を利用する n 型有機半導体材
料の革新的合成法の創出と有機電界効果トランジスタ作
製への展開」

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: 垣内史敏
(慶應義塾大学理工学部、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 | (6) |
| (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

研究代表者のチームでは、不活性な炭素結合の切断を利用したカップリング反応とカルボニル基の変換を機軸とした π 共役系の拡張により、有機溶媒への可溶性を向上させた n 型半導体特性をもつ多環芳香族炭化水素 (PAH) の簡便な合成法の開発を行ってきた。これまでに、テトラベンゾコロネン、ピセン、ジベンゾアントラキノン、ジベンゾペンタセン、ジベンゾペンタフェン類の合成を行っている。これら化合物のうち、ペンタフェン骨格をもつ分子から誘導できるキノイド型構造をもつ分子が n 型 OFET 特性発現に有効であることが、理論化学計算等の結果から推測された。そこでキノイド型構造をもつ分子の合成に必要な置換基をもつペンタフェン類の合成についての検討も行った。

主たる共同研究者のチームでは、ベンゾ縮環を導入したキノイド型オリゴチオフェンの合成と物性測定についての検討を行った。様々な検討の結果、キノイド構造の安定化を行うことが電荷移動度の向上と生成物の安定性の向上につながると推定し、ベンゾチオフェンを導入したキノイド構造オリゴチオフェンの開発を行った。ベンゾ縮環を導入したキノイド型チオフェン 3 量体の合成を達成し、それらが n 型電界効果トランジスタ特性物性を示すことが明らかとなった。

(2) 顕著な成果

1.

代表者の研究において 1,4-ジメキシアントラキノンの C-O 結合切断を経るアリールボロン酸エステルとのカップリング反応とカルボニル基の変換を利用したジベンゾペンタフェンの短工程合成法を開発できた。共同研究者による理論化学計算に基づき、ジベンゾペンタフェンを母核にもつキノイド型化合物は n 型半導体特性発現が期待できるため、可溶化基をもつ化合物の合成を行っている。これまでに報告例の無い形式の化合物であることから、n 型 FET 特性をもつ化合物の新規骨格としての利用が期待できる。

2.

有機エレクトロニクス分野において、共役系に組み込まれたキノイド構造は重要な役割を担っている。キノイド構造の安定化を指向して、ベンゾチオフェンを導入したキノイド構造オリゴチオフェンの開発を行った。基礎物性評価と X 線構造解析から分子の特性を明らかにするとともに、有機電解効果トランジスタで良好な特性を示すことが明らかとなった。

§ 3. 研究実施体制

(1) 研究体制について

① 「垣内史敏」グループ

研究代表者: 垣内 史敏 (慶應義塾大学理工学部、教授)

研究項目

- ・ピセン型およびジベンゾアントラセン型多環芳香族化合物の合成
- ・ジベンゾペンタセン型多環芳香族化合物の合成
- ・キノイド構造をもつ π 共役多環炭化水素化合物の合成
- ・芳香環上への官能基直接導入法の開発

参加した研究者の数 (研究員 1 名、研究補助員 1 名、学生 11 名)

② 「家裕隆」グループ

主たる共同研究者: 家 裕隆 (大阪大学産業科学研究所、准教授)

研究項目

- ・チアゾール骨格をもつ化合物の合成と物性評価
- ・多環芳香族炭化水素の物性評価
- ・理論化学計算に基づく物性予測
- ・キノイド構造をもつ π 共役芳香族化合物の合成と物性評価

参加した研究者の数 (研究員 2 名、研究補助員 1 名、学生 4 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

該当する内容はあります。

§ 4. 研究実施内容

研究項目1 ペンタセン型構造をもつ PAH 化合物の合成と評価(慶應義塾大学 垣内グループ、大阪大学 産業科学研究所、家グループ)

- ① **研究のねらい** アントラセンやペンタセンなどのアセンは有機電界効果トランジスタ(OFET)として利用が期待されている多環芳香族炭化水素(PAH)であり、それらを入手容易な化合物を用い、これら化合物を短工程で合成する新手法の開発と合成した化合物の OFET 特性についての評価を行う。
- ② **研究実施方法** 垣内 G: ペンタセンキノンとアルケンとのカップリング反応を、ルテニウム触媒を用いて行うことによりテトラアルキルペンタセンキノンを合成した後、カルボニル基の還元的芳香族化を行いテトラアルキルペンタセンへ変換した。4つのアルキル基を導入することにより、有機溶媒に難溶であるペンタセン類を有機溶媒に可溶化することを目指した。家 G: シリコン基板上に楕円金電極を設置したボトムコンタクト型 FET 素子を用い、その金電極上で薄膜を作製した素子を用いて FET 特性を測定した。
- ③ **採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§2. と関連します)と得られた成果** ペンタセンキノンのテトラアルキル化は計画通り進行した。特に 180°Cで反応させることより通常は反応性が低い 1-ヘキセンを用いた場合でも高い収率で直鎖アルキル基が置換した生成物を選択的合成することができる系を開発することができた。またこれらの合成したテトラアルキルペンタセンは、推定通り有機溶媒に対して高い溶解度をもつことを明らかにした。しかしながら、これら生成物を製膜した素子を用いて FET 特性を測定したところ、その電荷移動度は低く目的に合致していないことが分かった。
- 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** 研究項目1については具体的なさらなる検討や新たな展開を図ることはできなかったが、§2の研究項目3、6、7、8を行う際の重要な基礎的知見を得た。

研究項目2 ルブレン型構造をもつ PAH 化合物の合成と評価(慶應義塾大学 垣内グループ)

- ① **研究のねらい** 炭素-酸素結合のアリール化とカルボニル基のアリール化を利用することにより、多様なルブレン類の合成を短工程で行う手法を開発し、それらの電荷移動度の測定を行い OFET としての利用を検討する。
- ② **研究実施方法** 垣内 G: 原料として 6,11-dimethoxy-4a,12a-dihydrotetracene-5,12-dione を用い、ルテニウム触媒による C-O 結合をアリール化したのち、アリールリチウム試薬のカルボニル基への付加反応とそれに続く芳香族化を利用してルブレン類を簡便に合成する手法の開発を検討した。
- ③ **採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§2. と関連します)と得られた成果** ルブレン類が結晶状態でのみ高い電荷移動度をもつと推測されたため、スピコートなどの溶液プロセスで作成する素子への利用は困難であることが考えられたので中断することにした。
- 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** 途中で中断したため成果は得られていない。

研究項目3 ピセン型構造をもつ PAH 化合物の合成と評価(慶應義塾大学 垣内グループ、大阪大学産業科学研究所、家グループ)

- ① **研究のねらい** ピセン型化合物をこれまでに無い合成手法を用いてアントラキノン誘導体から短工程で合成し、それらを n 型 OFET として駆動させることを目指す。
- ② **研究実施方法** アセトフェノン類を芳香環に 2 つのボロン酸エステル部位を芳香環のオルト位またはチオフェン環の 2,5 位にもつ(ヘテロ)芳香族ボロン酸エステルとカップリングさせることにより、ターアリアル構造をもつ化合物を合成した。根岸法を使ったアセチル基のエチニル基への変換と分子内求電子の環化を経る芳香族化を行うことによりピセン誘導体を簡便に合成する方法を見出した。

- ③ **採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§2. と関連します)と得られた成果** 研究は当初の計画通り進行し、予定研究期間内に完了した。ピセン骨格を構築する方法の新技术を開発することができた。ピセン類に n 型 FET 特性をもたせるために電子求引性置換基を導入した場合には、基板上での微結晶の生成や製膜性の悪さが原因と考えられる物性の著しい悪化が観測された。n 型 FET への利用する方法は他の研究課題での知見を基にして今後検討することにした。
- 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** ボロン酸エステル部位を芳香環のパラ位にもつアリールボロン酸エステルを用いて合成したピセン類が、低いながら p 型の FET 特性をもつことがわかった。

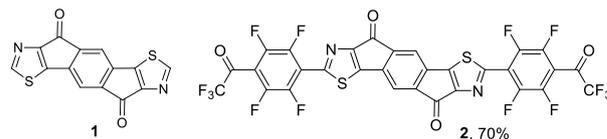
研究項目4 芳香環上へのトリフルオロメチル基直接導入法の開発(慶應義塾大学 垣内グループ)

- ① **研究のねらい** 芳香環にトリフルオロメチル基を導入し n 型 OFET としての特性を発現させることを想定し、C-H 結合や C-O 結合切断を経るトリフルオロメチル基導入法の開発を目指した。
- ② **研究実施方法** アセトフェノンや 2,6-ジメキシアセトフェノンを原料に用い、様々なトリフルオロメチル化剤とのカップリング反応により、芳香環上にトリフルオロメチル基を導入する反応の開発を目指した。
- ③ **採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§2. と関連します)と得られた成果** 求核的なトリフルオロメチル化剤や求電子的なトリフルオロメチル化剤を用いて、芳香族ケトンとのカップリングをルテニウム、ロジウム、ニッケル錯体など、様々な遷移金属錯体を触媒に用いて反応の開発を検討した。しかしながら、目的の反応は全く進行せず、対応する置換基の導入は達成できなかった。反応の開発を断念し、途中で計画を中断した。
- 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** 途中で中断したため、成果は得られていない。

研究項目5 高性能 n 型トランジスタ特性の発現に向けた新規 π 電子系の探索(大阪大学産業科学研究所、家グループ)

- ① **研究のねらい** n 型 FET 特性を発現させる PAH 骨格に導入するヘテロ芳香環としてチオフェン環の利用が広く行われているが、それに代わってチアゾール環を適用し、n 型 FET 特性をもつ新しい形式の化合物群の探索を行った。

- ② **研究実施方法** 含チアゾール化合物に二つのカルボニル架橋を導入した化合物 **1** は、高い共役平面性と電子受容性を兼ね備えている。この化合物の電子受容能を高め、大気下での安定した素子駆動する n 型半導体材料特性を発現させることを目指し、**1** のチアゾール環の 2 位に 4-trifluoroacetyl-2,3,5,6-tetrafluorophenyl 基を導入した **2** を収率 70% で合成した。楕形金電極を付けたトランジスタ素子上に **2** を真空蒸着させ、電荷移動度を測定した。その結果、**2** は $0.26 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の移動度を示し、良好な n 型 OFET 特性をもつことが分かった。



- ② **採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§2. と関連します)と得られた成果** 採択された時には計画してなかった研究課題である。 π 共役系に高い平面性をもたせるために一部に五員環構造を導入することが、環歪を軽減する可能性が高いことが理論化学計算を基にした解析で推測された。そこで、多用されているチオフェン環ではなく、より電子受容能が高い sp^2 窒素部位をもつチアゾール環の導入を検討した。その結果、期待通り **2** が n 型 FET 材料として良好な性質を持つことが明らかとなった。
- 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** 上記項目で記載した通り当初予定していなかった検討により、PAH 中に導入するヘテロ芳香環としてチアゾール環が有用であることが分かった。平成 27 年度以降は、これらの知見を使って PAH の合成を検討することができるため、検討するのに値する化合物群の種類が増えたことは有用な進展である。

§ 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 21件】

1. Yohei Ogiwara, Takuya Kochi, Fumitoshi Kakiuchi, “Ruthenium-Catalyzed Ortho-Selective Aromatic C–H Alkenylation with Alkenyl Carbonates”, *Chem. Lett.*, vol. 43, No. 5, pp. 667-669, 2014. (DOI:10.1246/cl.140006).
2. Tetsuro Koreeda, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi, “Substituent Effects on Stoichiometric and Catalytic Cleavage of Carbon-Nitrogen Bonds in Aniline Derivatives by Ruthenium-Phosphine Complexes”, *Organometallics*, vol. 32, No. 2, pp. 682-690, 2013. (DOI: 10.1021/om3011855).
3. Tetsuro Koreeda, Takuya Kochi, Fumitoshi Kakiuchi, “Ruthenium-Catalyzed Reductive Deamination and Tandem Alkylation of Aniline Derivatives”, *J. Organomet. Chem.* vol. 741-742, pp. 148-152, 2013. (DOI: 10.1016/j.jorganchem.2013.06.001).
4. Yohei Ogiwara, Masaru Tamura, Takuya Kochi, Yusuke Matsuura, Naoto Chatani, Fumitoshi Kakiuchi, “Ruthenium-Catalyzed ortho-Selective C–H Alkenylation of Aromatic Compounds with Alkenyl Esters and Ethers”, *Organometallics*, vol. 33, No. 1, pp. 402-420, 2014. (DOI: 10.1021/om401204h).
5. Yutaka Ie, Seihou Jinnai, Masashi Nitani, Yasuo Aso, “Arenedithiocarboxyimide-Containing Extended π -Conjugated Systems with High Electron Affinity”, *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, No. 34, pp. 5373-5380 2013. (DOI: 10.1039/c3tc31152j).
6. Fumito Saito, Hiroko Aiso, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi, “Palladium-Catalyzed Regioselective Homocoupling of Arenes Using Anodic Oxidation: Formal Electrolysis of Aromatic Carbon-Hydrogen Bonds”, *Organometallics*, vol. 33, pp. 6704-6707, 2014 (DOI 10.1021/om500957a).
7. Yohei Ogiwara, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi, Ruthenium-Catalyzed Ortho-Selective Aromatic C–H Alkenylation with Alkenyl Carbonates, *Chem. Lett.*, vol. 43, 667-669, 2014. (DOI 10.1246/cl.140006).
8. Yutaka Ie, Chihiro. Sato, Masashi Nitani, Hirokazu Tada, and Yoshio Aso, “Solution-Processable n-Type Semiconducting Materials Containing a Carbonyl-Bridged Thiazole-Fused System”, *Chem. Lett.*, vol. 43 pp. 1640-1642, 2014. (DOI:10.1246/cl.140562).
9. Yutaka Ie, Chihiro. Sato, Masashi Nitani, Hirokazu Tada, and Yoshio Aso, “Synthesis, Properties, and n-Type Transistor Characteristics of π -Conjugated Compounds Having a Carbonyl-Bridged Thiazole-Fused Polycyclic System”, *Chem. Eur. J.*, vol. 20, pp. 16509-16515, 2014. (DOI:10.1002/chem.201404255).
10. Yusuke Hara, Shunsuke, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi, Catalytic Formation of α -Aryl Ketones by C–H Functionalization with Cyclic Alkenyl Carbonates and One-Pot Synthesis of Isocoumarins, *Org. Lett.*, vol. 17, pp.4850-4853, 2015. (DOI: 10.1021/acs.orglett.5b02414).
11. Hikaru Kondo, Nana Akiba, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi, Ruthenium-Catalyzed Monoalkenylation of Aromatic Ketones by Cleavage of Carbon-Heteroatom Bonds with Unconventional Chemoselectivity, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, No. 32, pp.9293-9297, 2015. (DOI: 10.1002/anie.201503641).
12. Yusuke Hara, Shunsuke, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi, Catalytic Formation of α -Aryl Ketones by C–H Functionalization with Cyclic Alkenyl Carbonates and One-Pot Synthesis of Isocoumarins, *Org. Lett.*, vol. 17, No. 19, pp.4850-4853, 2015. (DOI: 10.1021/acs.orglett.5b02414)
13. Yutaka Ie, Ayana Uchida, Nana Kawaguchi, Masahi Nitani, Hirokazu Tada, Fumitoshi Kakiuchi, and Yoshio Aso, “Electron-Accepting π -Conjugated Molecules with Fluorine-Containing Dicyanovinylidene Groups: Synthesis, Properties, and Semiconducting Characteristics”, *Org. Lett.*, vol. 18, No. 17, pp. 4320-4323, 2016 (DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02070).
14. Shotaro Takano, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi, “Synthesis and reactivity of phosphine-quinolinolato rhodium complexes: intermediacy of vinylidene and (amino)carbene complexes in the catalytic hydroamination of terminal alkynes”, *Organometallics*, vol. 32, No. 24, pp. 4112-4125, 2016 (DOI:10.1021/acs.organomet.6b00853).
15. Yohei Ogiwara, Masashi Miyake, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi, “Syntheses of $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PAr}_3)_3$ and $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PAr}_3)_3$ Containing Various Triarylphosphines and Their Use for Arylation of Sterically Congested Aromatic C-H Bonds”, *Organometallics*, vol. 36, No. 1, pp. 159-164, 2017 (DOI:10.1021/acs.organomet.6b00540).
16. Hikaru Kondo, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi, “Selective Monoarylation of Aromatic Ketones and Esters via Cleavage of Aromatic Carbon-Heteroatom Bonds by Trialkylphosphine Ruthenium Catalysts”, *Org. Lett.*, vol. 19, No. 4, pp. 794-797, 2017 (DOI:10.1021/acs.orglett.6b03761).

17. Yusuke Suzuki, Kohei Yamada, Kentaro Watanabe, Takuya Kochi, Yutaka Ie, Yoshio Aso, and Fumitoshi Kakiuchi, "Synthesis of Dibenzo[*h,rst*]pentaphenes and Dibenzo[*fg,qr*]pentacenes by the Chemoselective C-O Arylation of Dimethoxyanthraquinones", *Org. Lett.*, vol. 19, 2017, 3791-3794 (DOI: 10.1021/acs.orglett.7b01666).
18. Yuta Koseki, Kentaroh Kitazawa, Masahi Miyake, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi, *J. Org. Chem.*, vol. 82, pp. 6503-6510, 2017 (DOI:10.1021/acs.joc.6b02623). **(This article was selected as featured article and the front cover art.)**
19. Shotaro Takano, Takuya Kochi, and Fumitoshi Kakiuchi, "Formation of α -Monosubstituted Propargylamines from Terminal Alkynes and Secondary Amines Using a (PNO)Rh/Cu Tandem Catalyst System", *Chem. Lett.*, vol. 46, pp. 1620-1623, 2017 (DOI: 10.1246/cl.170754). **(This article was selected as Editor's Choice.) Open Access.**
20. Akiko Izumoto, Hikaru Kondo, Takuya Kochi, "Synthesis of Fluorine-Containing Tetraarylanthracenes via Ruthenium-Catalyzed C-O or C-F Arylation and Their Crystal Structures", *Synlett*, vol. 28, pp. 2609-2613, 2017 (DOI: 10.1055/s-0036-1590937).
21. Naoki Kimura, Takuya Kochi, Fumitoshi Kakiuchi, "Iron-catalyzed Regioselective anti-Markovnikov Addition of C-H Bonds in Aromatic Ketones to Alkenes", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, 2017, 14849-14852 (DOI: 10.1021/jacs.7b08385). **(This article was selected as the most read article Top 20 on a monthly basis.)**

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. Fumitoshi Kakiuchi, Takuya Kochi, and Shinji Murai, "Chelation-Assisted Regioselective Catalytic Functionalization of C-H, C-O, C-N, and C-F Bonds", *Synlett*, vol. 25, pp. 2390-2414, 2014. (DOI:10.1055/s-0034-1379210).
2. 家 裕隆、安蘇芳雄、「電子輸送型 π 共役化合物の開発と塗布型有機電界効果トランジスタへの応用」、*化学工業 化学工業社*, 65 (2014) 30-36.
3. Fumitoshi Kakiuchi and Takuya Kochi, "Chelation-Assisted Catalytic C-C, C-Si, and C-Halogen Bond Formation by Substitution via the Cleavage of C(sp²)-H and C(sp³)-H Bonds" *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, vol. 73, pp.1099-1110, 2015.
4. Fumitoshi Kakiuchi and Takuya Kochi, "Chelation-Assisted Catalytic C-C, C-Si, and C-Halogen Bond Formation by Substitution via the Cleavage of C(sp²)-H and C(sp³)-H Bonds", *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* vol. 73, No. 11, pp. 1099-1110, 2015. (DOI: org/10.5059/ yukigoseikyokaishi.73.1099).
5. Yoshio Aso and Yutaka Ie, *Manufacturing & Technology*, vol. 68, pp. 21-27, 2016.
6. Fumitoshi Kakiuchi and Takuya Kochi, "Selective C-H Functionalizations by Electrochemical Reactions with Palladium Catalysts", *Isr. J. Chem.*, vol. 57, pp. 953-963, 2017. (DOI:10.1002/ijch.201700058).

(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 12 件、国際会議 32 件)

国内会議

1. 垣内史敏、Catalytic Arylations of Aromatic Compounds via Unreactive Bond Cleavage and Its Applications、日加国際交流シンポジウム、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013年3月23日
2. 垣内史敏、「不活性炭素結合を利用する π 共役芳香族化合物の単工程合成」、ファインケミカルズ合成触媒研究会セミナー、東京、2013年5月18日
3. 垣内史敏、新しい炭素-炭素結合生成法の開発 —炭素-水素結合の遷移金属への酸化的付加を経る官能基化—、平成 27 年度有機合成化学(前期)講習会、渋谷、東京、2015年6月15日
4. 垣内史敏、多環芳香族化合物の効率的合成法の開発、第 26 回グリーンケミストリーフ

- オーラム、横浜国立大学、横浜、2015年11月17日
5. 垣内史敏、キノリノラトロジウム触媒を利用する新規分子変換反応の開発、慶應義塾大学、横浜、慶應義塾大学、横浜、場所、2016年3月14日
 6. 垣内史敏、「不活性炭素結合の選択的官能基化反応の開発と展開」、JACI 先端化学・材料技術部会 高選択性反応分科会 講演会、新化学技術推進協会、東京、2016年4月19日
 7. 垣内史敏、「不活性結合切断を利用した触媒的官能基導入」、近畿化学協会有機金属部会第二回例会、青山学院大学青山キャンパス、東京、2016年6月6日
 8. 垣内史敏、「不活性結合切断を利用する新合成法の開発と利用」、関西学院大学理工学部環境・応用化学科講演会、関西学院大学神戸三田キャンパス、三田市、兵庫、2016年9月13日
 9. 家 裕隆、「薄膜エレクトロニクスへの応用に向けた新規電子受容性ユニットに基づく有機半導体材料の開発」、有機エレクトロニクスデバイス・材料に関する研究討論会、吹田、2016年9月30日
 10. 垣内史敏、「炭素-水素結合の触媒的官能基化反応 - アルキル化反応を中心に -」、分子科学研究所第二回魚住触媒研究会、分子科学研究所、岡崎市、愛知、2016年12月2日
 11. 垣内史敏、パラジウム触媒と陽極酸化を組み合わせた芳香族アミド類のオルト位炭素-水素結合の塩素化反応、第41回有機電子移動化学討論会、北海道大学大学院工学研究院フロンティア化学教育研究センター、札幌、北海道、2017年6月22日
 12. 垣内史敏、ちょっとした工夫で π 共役を大きく育てる、CSJ 化学フェスタ 2017 特別企画：「中分子」に託そう、分子化学の未来を！、タワーホール船堀、東京、2017年6月22日

国際会議

1. 家裕隆、"Development of Fluorine-Containing π -Conjugated Systems towards n-Type Organic Semiconducting Materials", 4th International Fluorine Workshop、東京、2013年4月13日
2. 家裕隆、"Synthesis, Properties, and n-Type Performances of Electronegative π -Conjugated Systems", The first Asian conference for "MONODUKURI" Strategy by Synthetic Organic Chemistry、沖縄、2013年7月18日
3. 垣内史敏、"Convenient Syntheses of Multi-substituted Acenes by C-H Functionalization", 16th International Symposium Homogeneous and Heterogeneous Chemistry、北海道、2013年8月7日
4. 垣内史敏、"Ruthenium-Catalyzed Aromatic C-H Alkenylation Using Alkenyl Esters", National Taiwan University Seminar、台北・台湾、2013年11月18日
5. 垣内史敏、"Short-synthesis of Tetrabenzocorone by Means of Catalytic Coupling of Aromatic Ketones with Arylboronates", Post International Symposium on Organic Reaction、台北・台湾、2013年11月23日
6. 家 裕隆、Synthesis, Properties, and n-Type Performances of Electronegative π -Conjugated Systems Having Fluorine Substituents、International Conference on Fluorine Chemistry 2014 Tokyo, Yokohama (Japan)、2014年5月28-30日
7. 家 裕隆、二谷真司、安蘇芳雄、"4,9-Dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiazole-4,9-dione : A New Electronegative Unit for an n-Type Organic Semiconducting Materials", The 11th International Symposium on Functional π -Electron System、ボルドー・フランス、2014年6月5日
8. 垣内史敏、Ruthenium-catalyzed C-H Alkenylation Using Alkenyl Acetates and Related Compounds, 2nd International Symposium on C-H Activation、Rennes (France)、2014年6月30-7月3日
9. 垣内史敏、(Quinolinolato)rhodium-catalyzed Coupling Reactions Using Terminal Alkynes、University of Bourgogne Symposium, Dijon (France)、2014年7月4日。
10. 垣内史敏、(8-Quinolinolato)rhodium-catalyzed Coupling Reactions Using Terminal Alkynes、

- 26th International Conference on Organometallic Chemistry, Sapporo (Japan)、2014年7月13日-18日
11. 家裕隆、安蘇芳雄、Development of Organic Semiconducting Materials for Organic Photovoltaics, The 18th SANKEN International Nanotechnology Symposium, Osaka, (Japan), 2014年12月10-11日
 12. 家裕隆、安蘇芳雄、Development of Organic Semiconducting Materials for Organic Photovoltaics, The 18th SANKEN International Nanotechnology Symposium, Osaka, (Japan), 2014年12月10-11日
 13. 垣内史敏、Catalytic α -Acylalkylation at *ortho* C–H Bond in Arenes with Cyclic Alkenyl Carbonates, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)、Area Number 186、Honolulu、HI、USA、場所、12月15日
 14. 垣内史敏、Short Syntheses of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Catalytic Arylation of C-H and C-O Bonds in Aromatic Ketones, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)、Area Number 415、Honolulu、HI、USA、場所、2014年12月16日
 15. 垣内史敏、Convenient Syntheses of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons via Unreactive Carbon Bonds Cleavages, BIT's 2nd Annual World Congress of Smart Materials-2016、Singapore、Singapore、2015年3月6日
 16. 垣内史敏、Development of New Coupling Reactions Using Quinolinolato-rhodium Catalysts、Department Seminar at Nanyang Technological University、Singapore、Singapore、2015年3月7日
 17. 垣内史敏、Development of New Coupling Reaction Using Alkenyl Esters and Its Mechanistic Studies、Department Seminar at National University of Singapore、Singapore、Singapore、2015年3月8日
 18. 家裕隆、安蘇芳雄、Development of Electron-Transporting π -Conjugated Systems for n-Type OFETs, The 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials、Osaka Prefecture University、Sakai、Osaka、2015年9月2日
 19. 家裕隆、安蘇芳雄、New π -Conjugated Systems for Single-molecule and Organic Thin-film Electronic Devices、International Symposium on Functional Materials、Okinawa Institute of Science and Technology Graduate University (OIST)、Okinawa、2016年1月26日
 20. 垣内史敏、Development of Quinolinolato Rhodium-Catalyzed Reactions Using Terminal Alkynes、International Symposium on Organic Reactions、Kyoto Terra、Kyoto、2016年4月23日
 21. 垣内史敏、Chelation-Assisted Catalytic C–H Functionalization by Means of Electrochemical Oxidation、The 3rd International Symposium on C-H Activation、Université de Montréal、Montréal、Canada、2016年5月30日
 22. 垣内史敏、Development of Quinolinolato-rhodium-catalyzed Coupling Reactions Using Terminal Alkynes、Centre in Green Chemistry and Catalysis Annual Meeting、Université de Montréal、Montréal、Canada、2016年6月3日
 23. 垣内史敏、Catalytic Coupling Reactions of Aromatic Compounds with Alkenyl Esters via C-H Bond Cleavages、OM & Cat 2016、Noam Convention Center、Seoul National University、Seoul、Korea、2016年8月29日
 24. 垣内史敏、Ruthenium-Catalyzed Coupling Reaction of Aromatic Compounds with Organoboron Compounds、International Symposium on C-O Activation 2016、Himeji Chamber of Commerce and Industry、Hyogo、Japan、2016年10月27日
 25. 家裕隆、安蘇芳雄、“Development of New π -Conjugated Compounds towards Single-molecule Electronics and Thin-film Electronics、IUPAC 12th International Conference on Novel Materials and their Synthesis、Changsha、China、2016年10月15日
 26. 家裕隆、安蘇芳雄、Development of Novel π -Conjugated Systems for Electronic Application: Chemical Structures-Properties-Function Relationship、The 14th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials、Daejeon、Korea、2016年11月3日
 27. 家裕隆、“Development of New π -Conjugated Systems towards Electronic Device

- Applications、ISPAC 2017 International Symposium on Pure & Applied Chemistry 2017, Ho Chi Minh City, Vietnam、2017年6月8日
28. 家裕隆、“Non-fullerene Acceptors for Organic Photovoltaics: Structures-Thin-film Properties-Photovoltaic Characteristics Relationship、ICMAT2017 9th International Conference on Materials for Advanced Technologies, Singapore、2017年6月18日
 29. 家裕隆、“Novel π -Conjugated Systems for Organic Semiconducting Materials、81st Prague Meeting on Macromolecules, Prague Czech Republic、2017年9月12日
 30. 垣内史敏、Palladium-catalyzed Selective Functionalization of Arene C-H Bonds Using Electrochemical Oxidation、Institut für Organische und Biomolekulare Chemie Seminar、Institut für Organische und Biomolekulare Chemie Georg-August-Universität Göttingen、Germany、2017年9月12日
 31. 垣内史敏、Concise Syntheses of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Ruthenium-catalyzed Arylations of C-H and C-O Bonds in Aromatic Ketones、Institut für Organische und Biomolekulare Chemie Seminar、Institut für Organische und Biomolekulare Chemie Georg-August-Universität Göttingen、Germany、2017年9月13日
 32. 垣内史敏、Palladium-catalyzed C-H Halogenation and Its Application by Means of Electrochemical Oxidation、7th German-Japanese Symposium on Electrosynthesis、Johannes Gutenberg-Universität Mainz、Institut für Organische Chemie、Germany、2017年9月14日

② 口頭発表 (国内会議 40件、国際会議 5件)

国内会議

1. 寺井誠弥、北澤謙太郎、河内卓彌、垣内史敏、芳香族炭素-水素結合および炭素-酸素結合の触媒的アリール化反応を用いたテトラベンゾコロネン誘導体の効率的合成、日本化学会第93春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013年3月23日
2. 小関裕太、河内卓彌、垣内史敏、アリールボロン酸エステルを用いたルテニウム触媒による炭素-水素結合切断を経る芳香族ニトリルのアリール化反応、日本化学会第93春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013年3月23日
3. 秋葉奈々、河内卓彌、垣内史敏、ルテニウム触媒による炭素-酸素または窒素結合の選択的切断を経る芳香族ケトンのモノアルケニル化反応、日本化学会第93春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013年3月23日
4. 是枝徹郎、河内卓彌、垣内史敏、ルテニウム触媒による *o*-アシルアニリン類の炭素-窒素結合切断を経る脱アミノ化反応およびアルキル化反応、日本化学会第93春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2013年3月23日
5. 陣内青萌、家裕隆、安蘇芳雄、環状イミドまたはチオイミドを有する電子受容性分子の合成、電子物性と *n* 型有機半導体材料としての応用、CSJ 化学フェスタ、東京、2013年10月21日
6. 佐藤千尋、家裕隆、安蘇芳雄、*n* 型有機半導体材料を指向したカルボニル架橋チアゾール縮合多環系を含む新規 π 電子系化合物の合成と物性評価、有機典型元素化学討論会、大阪、2013年12月6日
7. 原悠介、河内卓彌、垣内史敏、ルテニウム触媒による芳香族化合物と環状アルケニル炭酸エステルのカップリング反応、日本化学会第94春季年会、愛知、2014年3月27日
8. 泉本明子、河内卓彌、垣内史敏、不活性結合の触媒的アリール化を利用した含フッ素テトラアリールアントラセン類の合成およびその結晶構造、日本化学会第94春季年会、愛知、2014年3月27日
9. 荻原陽平、河内卓彌、垣内史敏、Syntheses and Reactivities of Hydrido Carbonyl Ruthenium Complexes Bearing Various Triarylphosphines、日本化学会第94春季年会、愛知、2014年3月27日
10. 鈴木悠輔、河内卓彌、垣内史敏、ルテニウム触媒を用いた不活性炭素-酸素結合の化学選択的アリール化を用いた多環式芳香族化合物の効率的合成、第67回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、慶應義塾大学理工学部 (神奈川県横浜市)、2014年5月17日

11. 近藤晃、秋葉奈々、河内卓彌、垣内史敏、ルテニウム触媒による芳香族炭素-酸素結合切断を経る芳香族ケトンのモノアルケニル化反応の開発と酸素上の置換基効果、第 67 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、慶應義塾大学理工学部（神奈川県横浜市）、2014 年 5 月 17 日
12. 土田和也、河内卓彌、垣内史敏、電解酸化を用いた銅触媒による 1,3-ジカルボニル化合物のメチレン水素の塩素化反応、第 38 回有機電子移動化学討論会、岐阜、2014 年 6 月 26 日
13. 原悠介、河内卓彌、垣内史敏、ロジウム触媒による環状アルケニル炭酸エステルを用いた芳香族炭素-水素結合切断を経る α -アシルアルキル基導入反応、日本化学会第 95 春季年会、船橋、2015 年 3 月 26 日
14. 鷹野祥太郎、河内卓彌、垣内史敏、8-キノリノラトとホスフィン部位を含む PNO 型三座配位子をもつ新規ロジウム錯体の合成および反応性、日本化学会第 95 春季年会、船橋、2015 年 3 月 28 日
15. 近藤晃、河内卓彌、垣内史敏、ルテニウム触媒による芳香族ケトンの炭素-ヘテロ原子結合切断を経るモノアルケニル化反応における選択性と置換基効果、日本化学会第 95 春季年会、船橋、2015 年 3 月 29 日
16. 鈴木悠輔、河内卓彌、垣内史敏、「ルテニウム触媒による炭素-酸素結合のアリール化を用いた多環式芳香族炭化水素の効率的合成」、日本化学会第 95 春季年会、船橋、2015 年 3 月 29 日
17. 小野寺俊亮、原悠介、河内卓彌、垣内史敏、ロジウム触媒による芳香族オルト位炭素-水素結合切断を経る環状アルケニル炭酸エステルを用いた変換反応の開発、第 69 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、横浜国立大学常盤台キャンパス、横浜、2015 年 6 月 16 日
18. 小西美葵、土田和也、河内卓彌、垣内史敏、パラジウム触媒による芳香族炭素-水素結合切断と電解酸化を組み合わせたベンズアミド類の位置選択的塩素化反応、第 70 回記念有機合成化学協会関東支部シンポジウム、長岡、新潟、2015 年 11 月 21 日
19. 鷹野祥太郎、河内卓彌、垣内史敏、キノリノラト-ホスフィン配位子をもつ新規ロジウム錯体の合成、反応性および触媒活性、第 70 回記念有機合成化学協会関東支部シンポジウム、長岡、新潟、2015 年 11 月 21 日
20. 三宅将士、荻原陽平、河内卓彌、垣内史敏、トリアリールホスフィン配位子を持つルテニウム触媒を用いた芳香族ケトンの立体的に込み合った位置における炭素-水素結合切断を経るアリール化、第 70 回記念有機合成化学協会関東支部シンポジウム、長岡、新潟、2015 年 11 月 21 日
21. 内田絢菜、家裕隆、二谷真司、安蘇芳雄、パーフルオロアルキル置換ジシアノビニリデン基を末端に有する π 共役系化合物の合成、物性、構造と n 型半導体特性、日本化学会第 95 春季年会、京田辺、京都、2016 年 3 月 24 日
22. 陣内青萌、家裕隆、安蘇芳雄、有機薄膜太陽電池におけるアクセプター材料として応用可能な電子受容性 π 共役化合物の開発：薄膜物性と光電変換特性の相関関係、日本化学会第 95 春季年会、京田辺、京都、2016 年 3 月 24 日
23. 山本恵太郎、家裕隆、二谷真司、垣内史敏、安蘇芳雄、ベンゾチオフェン骨格ユニットを有する新規キノイド共役化合物の合成、物性及び n 型電界効果トランジスタ特性、日本化学会第 96 春季年会、京田辺、京都、3 月 24 日
24. 鷹野祥太郎、河内卓彌、垣内史敏、キノリノラト-ホスフィン配位子をもつロジウム触媒を用いた末端アルキンの逆マルコフニコフ型ヒドロアミノ化反応とその反応機構に関する研究、日本化学会第 96 春季年会、京田辺、京都、2016 年 3 月 25 日
25. 浜田百絵、望月克史、河内卓彌、垣内史敏、官能基化された 8-キノリノラト配位子をもつロジウム錯体を用いた末端アルキンと第二級アミンの触媒的 1:1 型および 2:1 型付加反応、日本化学会第 96 春季年会、京田辺、京都、2016 年 3 月 25 日
26. 近藤晃、河内卓彌、垣内史敏、ルテニウム触媒による炭素-酸素結合切断を経る芳香族ケトンの選択的モノアリール化反応、日本化学会第 96 春季年会、京田辺、京都、3 月 25 日
27. 近藤晃、河内卓彌、垣内史敏、ルテニウム触媒を用いた芳香族炭素-酸素結合切断を経る選択的モノアリール化反応の開発、第 67 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、東

- 京農工大学小金井キャンパス、2016年5月14日
28. 山本恵太郎、家 裕隆、二谷真司、垣内史敏、安蘇芳雄、縮環構造を導入したキノイド型オリゴチオフェンの合成、物性、および電子輸送特性、第43回有機典型元素化学討論会、広島、2016年8月10日
 29. 鷹野祥太郎、河内卓彌、垣内史敏、Synthese and Reactivities of Phosphine-Quinolinolato Rhodium Complexes: Intermediacy of Vinylidene and Aminocarbene Complexes in Anti-Markovnikov Hydroamination of Terminal Alkynes、錯体化学会第66回討論会、福岡大学、2016年9月10日
 30. 家 裕隆、Development of Nonfullerene Acceptors for Application to Organic Photovoltaics: Chemical Structures-Film Properties-Photovoltaic Characteristics Relationship、Organic Electronics Materials 2016 RIKEN Symposium、和光、2016年9月
 31. 木村直貴、河内卓彌、垣内史敏、鉄触媒による芳香族ケトンのC-H/オレフィンカップリング反応、日本化学会第97春季年会、1D4-45、横浜、2017年3月16日
 32. 小西美葵、土田和也、河内卓彌、垣内史敏、陽極酸化を用いたパラジウム触媒による炭素-水素結合切断を経る芳香族アミド類のオルト位選択的塩素化反応、日本化学会第97春季年会、横浜、2017年3月17日
 33. 小野寺俊亮、河内卓彌、垣内史敏、ロジウム触媒を用いたアリル基を有する芳香族化合物の炭素-炭素結合切断を経る新規変換反応、日本化学会第97春季年会、横浜、2017年3月18日
 34. 山本恵太郎、家 裕隆、二谷真司、垣内史敏、安蘇芳雄、キノイド構造の安定化を指向してベンゼン縮環構造を導入したキノイドオリゴチオフェンの合成および物性、日本化学会第97春季年会、横浜、2017年3月18日
 35. 森本圭彦、浜田百絵、河内卓彌、垣内史敏、キノリノラトロジウム触媒を用いた末端アルキンの第一級アミンによる逆マルコフニコフ型ヒドロアミノ化反応、第73回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、東京、2017年5月20日
 36. 近藤晃、秋葉奈々、河内卓彌、垣内史敏、ルテニウム触媒による芳香族炭素-ヘテロ元素結合切断を経る選択的モノアルケニル化およびアリール化反応、第111回有機合成シンポジウム、1-9、岡山、2017年6月8日
 37. 山田浩平、鈴木悠輔、河内卓彌、垣内史敏、ルテニウム触媒を用いた芳香族炭素-酸素結合切断を経るハロアリール基導入反応とその応用、日本化学会第98春季年会、船橋、2018年3月20日
 38. 佐野勝也、河内卓彌、垣内史敏、陽極酸化を用いたパラジウム触媒による炭素-水素結合切断を経る芳香族アミド類のオルト位選択的ヨウ素化反応、日本化学会第98春季年会、船橋、2018年3月20日
 39. 森本圭彦、浜田百絵、河内卓彌、垣内史敏、8-キノリノラト配位子をもつロジウム触媒を用いた末端アルキン類の第一級アミンによる逆マルコフニコフ型ヒドロアミノ化反応、日本化学会第98春季年会、船橋、千葉、2018年3月20日
 40. 鷹野祥太郎、河内卓彌、垣内史敏、ロジウム/銅タンデム触媒系を用いた末端アルキンと第二級アミンからの α -置換プロパルギルアミンの合成、日本化学会第98春季年会、船橋、2018年3月20日

国際会議

1. 家 裕隆、陣内青萌、二谷真司、辛川誠、安蘇芳雄、Synthesis, Properties, and Electron-accepting Characteristics of New π -Conjugated System Bearing Dithiophthalimide Units、15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds、台北・台湾、2013年7月30日
2. 家 裕隆、二谷真司、安蘇芳雄、4,9-Dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiazole-4,9-dione : A New Electronegative Unit for an n-Type Organic Semiconducting Materials、The 11th International Symposium on Functional p-Electron System、ボルドー・フランス、6月5日
3. 垣内史敏、Rhodium-catalyzed Regioselective α -acylation of Aromatic C-H Bonds with Cyclic Alkenyl Carbonates、18th Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS-18)、Barcelona、Spain、2015年7月1日

4. 垣内史敏、Rhodium-catalyzed α -acylation of Aromatic C–H with Cyclic Alkenyl Carbonates and One-pot Synthesis of Isocoumarins、The 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-13)、京都、2015年11月10日
5. 垣内史敏、Palladium-catalyzed C–H Halogenation and Its Application by Means of Electrochemical Oxidation、International Congress on Organometallic Chemistry、Melbourne、Australia、2016年7月16日

③ ポスター発表 (国内会議 26 件、国際会議 34 件)

国内会議

1. 小関裕太、河内卓彌、垣内史敏、ルテニウム触媒による炭素–水素結合切断を経る芳香族ニトリルの位置選択的アリール化反応、第2回 JACI/GSC シンポジウム (第13回 GSC シンポジウム)、大阪、2013年6月7日
2. 原悠介、荻原陽平、河内卓彌、垣内史敏、ルテニウム触媒による芳香族化合物と環状アルケニル炭酸エステルのカップリング、第43回複素環化学討論会、岐阜、2013年10月17日
3. 泉本明子、河内卓彌、垣内史敏、Syntheses of Fluorine-Containing Tetraarylanthracenes via Catalytic Tetraarylation and Their Crystal Structures、The Eighth International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-8)、奈良、2013年11月30日
4. 陣内青萌、家裕隆、安蘇芳雄、環状イミドまたはチオイミドを有する電子受容性分子の合成、電子物性と n 型有機半導体材料としての応用、CSJ 化学フェスタ、東京、2013年10月21日
5. 原悠介、河内卓彌、垣内史敏、炭素–水素結合切断を経る芳香族化合物と環状アルケニル炭酸エステルの触媒的カップリング反応、新学術領域研究分子活性化–有機分子触媒合同シンポジウム、札幌、2014年6月20日
6. 土田和也、河内卓彌、垣内史敏、銅触媒と電解酸化を組み合わせた塩酸を塩素源とする 1,3-ジカルボニル化合物の塩素化反応、新学術領域研究分子活性化–有機分子触媒合同シンポジウム、札幌、2014年6月20日
7. 泉本明子、河内卓彌、垣内史敏、炭素–ヘテロ原子結合の触媒的アリール化を利用した含フッ素テトラアリールアントラセン類の合成およびその結晶構造、第3回 JACI/GSC シンポジウム、東京、2014年7月23日
8. 原悠介、河内卓彌、垣内史敏、遷移金属触媒による芳香族化合物と環状アルケニル炭酸エステルのカップリング反応の開発、第3回 JACI/GSC シンポジウム、東京、2014年7月23日
9. 鈴木悠輔・河内卓彌・垣内史敏、ルテニウム触媒による芳香族ケトン類のオルト位炭素–酸素結合の選択的アリール化を用いた多環芳香族炭化水素の効率的合成、第62回有機金属化学討論会、吹田、2015年9月8日
10. 小野寺俊亮、原悠介、河内卓彌、垣内史敏、ロジウム触媒による位置選択的な芳香族炭素–水素結合切断を経る環状アルケニル炭酸エステルを用いた α -アシルアルキル基導入反応、第62回有機金属化学討論会、吹田、2015年9月8日
11. 近藤晃、秋葉奈々、河内卓彌、垣内史敏、ルテニウム触媒による炭素–ヘテロ原子結合の化学選択的切断を経る芳香族ケトンのモノアルケニル化反応、第61回有機金属化学討論会、福岡、2014年9月24日
12. 内田絢菜、家裕隆、二谷真司、安蘇芳雄、ジシアノメチレン基を有する電子受容性 π 共役系化合物の合成と物性、トランジスタ特性、第5回 CSJ 化学フェスタ 2015、タワーホール船堀、東京、2015年10月14日
13. 内田絢菜・家裕隆・二谷真司・安蘇芳雄、ジシアノメチレン基を有する電子受容性 π 共役系化合物の合成、物性、構造と n 型半導体特性、第42回有機典型元素化学討論会、名古屋大学、名古屋、2015年12月4日
14. 鷹野祥太郎、河内卓彌、垣内史敏、キノリノラトとホスフィン部位からなる PNO 配位子

- をもつロジウム触媒を用いた末端アルキンの逆マルコフニコフ型ヒドロアミノ化反応とその反応機構に関する研究、第5回 JACI/GSC シンポジウム、神戸、2016年6月3日
15. 近藤晃、秋葉奈々、河内卓彌、垣内史敏、ルテニウム触媒による炭素-ヘテロ元素結合切断を経る芳香族ケトンの選択的モノアルケニル化反応、第109回有機合成シンポジウム、東京、2016年6月8日。
 16. 鷹野祥太郎、河内卓彌、垣内史敏、キノリノラト-ホスフィン配位子をもつロジウム触媒による末端アルキンの第二級アミンを用いた逆マルコフニコフ型ヒドロアミノ化反応とその反応機構に関する研究、第109回有機合成シンポジウム、東京、2016年6月8日
 17. 近藤晃、秋葉奈々、河内卓彌、垣内史敏、ルテニウム触媒による芳香族炭素-酸素結合切断を利用した選択的モノ官能基化反応の開発と応用、第33回有機合成化学セミナー、ニセコ、2016年9月6日
 18. 浜田百絵、望月克史、河内卓彌、垣内史敏、官能基化された8-キノリノラト配位子をもつロジウム錯体を用いた末端アルキンと第二級アミンの触媒的1:1型および2:1型付加反応、第63回有機金属化学討論会、東京、2016年9月24日
 19. 小西美葵、土田和也、河内卓彌、垣内史敏、パラジウム触媒による芳香族炭素-水素結合切断と電解酸化を組み合わせた二座配向基をもつベンズアミド類のオルト位塩素化反応、第63回有機金属化学討論会、東京、2016年9月24日
 20. 近藤晃、河内卓彌、垣内史敏、ルテニウム触媒による不活性な芳香族炭素-酸素結合切断を経る選択的モノアリール化、第63回有機金属化学討論会、東京、2016年9月25日
 21. 近藤晃、河内卓彌、垣内史敏、ルテニウム触媒を用いた炭素-ヘテロ元素結合切断を経る芳香族ケトンおよびエステル類の選択的モノアリール化反応、第6回 JACI/GSC シンポジウム、東京、2017年7月3日
 22. 小野寺俊亮、原悠介、河内卓彌、垣内史敏、環状アルケニル炭酸エステルを用いた芳香族炭素-水素結合切断を経る α アリールケトンの触媒的合成、第6回 JACI/GSC シンポジウム、東京、2017年7月3日
 23. 木村直貴、河内卓彌、垣内史敏、鉄触媒を用いた芳香族ケトンのアルケンによるオルト位選択的C-Hアルキル化反応、第64回有機金属化学討論会、仙台、2017年9月9日
 24. 鷹野祥太郎、河内卓彌、垣内史敏、末端アルキンの逆マルコフニコフ型ヒドロアミノ化反応におけるPNOロジウム錯体の触媒活性と反応性、第34回有機合成化学セミナー、金沢、2017年9月13日
 25. 木村直貴、河内卓彌、垣内史敏、鉄触媒による芳香族ケトンのオルト位炭素-水素結合切断を経るアルケンを用いたアルキル化反応、第34回有機合成化学セミナー、金沢、2017年9月13日
 26. 小野寺俊亮、河内卓彌、垣内史敏、ロジウム触媒を用いたアリルベンゼン誘導体の炭素-炭素結合切断を経る分子変換反応、第15回有機合成化学談話会(湯河原セミナー)、熱海、2017年9月22日

国際学会

1. 荻原陽平、河内卓彌、垣内史敏、Mechanistic Studies of Aromatic C-H Bond Alkenylation Using Alkenyl Esters Catalyzed by Ru(cod)(cot)、the Twelfth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-12)、the Rihga Royal Hotel Kyoto、2012年11月13日
2. 佐藤千尋、家裕隆、安蘇芳雄、Development of Solution-processable n-Type Organic Semiconductors Based on Carbonyl-bridged Thiazole-fused Ring”、15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds、台北・台湾、2013年7月30日
3. 荻原陽平、河内卓彌、垣内史敏、Mechanistic Studies of Ru(cod)(cot)-catalyzed Aromatic C-H Alkenylation Using Alkenyl Esters、16th International Symposium Homogeneous and Heterogeneous Chemistry、北海道、2013年8月5日
4. 泉本明子、河内卓彌、垣内史敏、Syntheses of Fluorine-Containing Tetraarylanthracenes via Catalytic Tetraarylation and Their Crystal Structures、The Eighth International Symposium on Integrated Synthesis (ISIS-8)、奈良、2013年11月30日

5. 泉本明子、河内卓彌、垣内史敏、Syntheses of Fluorine-Containing Tetraarylanthracenes via Catalytic Tetraarylation and Their Crystal Structures、the XXVI International Conference on Organometallic Chemistry (ICOMC 2014)、Sapporo、Japan、2014年7月15日
6. 近藤晃、秋葉奈々、河内卓彌、垣内史敏、Ruthenium-Catalyzed Monoalkenylation of Aromatic Ketones via Selective Cleavage of Carbon-Heteroatom Bonds、the 2nd International Conference on Organometallics and Catalysis (OM&cat-2014)、Nara、Japan、2014年10月27日
7. 鷹野祥太郎、河内卓彌、垣内史敏、Syntheses and Reactivities of Novel Rhodium Complexes Bearing Pincer-type PNO Ligands Containing 8-Quinolinolate Moieties、the 2nd International Conference on Organometallics and Catalysis (OM&cat-2014)、Nara、Japan、2014年10月28日
8. 近藤晃、秋葉奈々、河内卓彌、垣内史敏、Development of Ruthenium-Catalyzed Monoalkenylation of Aromatic Ketones via Chemoselective Cleavage of Carbon-Oxygen Bonds、第4回 JACI/GSC シンポジウム・第7回 GSC 東京国際会議、東京、2015年7月8日
9. 鷹野祥太郎、河内卓彌、垣内史敏、Syntheses and Reactivities of Novel Rhodium Complexes Bearing Pincer-Type PNO Ligands Containing 8-Quinolinolate and Phosphine Moieties、第4回 JACI/GSC シンポジウム・第7回 GSC 東京国際会議、東京、2015年7月8日
10. 鈴木悠輔、河内卓彌、垣内史敏、Efficient Synthesis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Ruthenium-Catalyzed C-O Arylation、第4回 JACI/GSC シンポジウム・第7回 GSC 東京国際会議、東京、2015年7月8日
11. 鷹野祥太郎、河内卓彌、垣内史敏、Syntheses and Reactivities of Phosphine-Quinolinolato Rhodium Complexes、the 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-13)、京都、2015年11月12日
12. 近藤晃、秋葉奈々、河内卓彌、垣内史敏、Ruthenium-Catalyzed Monoselective Alkenylation of Aromatic Ketones via Cleavage of Carbon-Heteroatom Bonds with Unconventional Chemoselectivity、the 13th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry (IKCOC-13)、京都、2015年11月12日
13. 近藤晃、秋葉奈々、河内卓彌、垣内史敏、Ruthenium-Catalyzed Monoalkenylation of Aromatic Ketones via Selective Aromatic Carbon-Heteroatom Bonds Cleavage、The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)、Honolulu, HI, USA、2015年12月17日
14. 浜田百絵、望月克史、河内卓彌、垣内史敏、2:1 Coupling of Terminal Alkynes with Secondary Amines Catalyzed by Quinolinolato Rhodium Complexes、The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)、Honolulu, HI, USA、2015年12月17日
15. 鷹野祥太郎、河内卓彌、垣内史敏、Syntheses and Reactivities of Phosphine-Quinolinolato Rhodium Complexes: Formation of Vinylidene-Bridged Dirhodium Complexes、The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)、Honolulu, HI, USA、2015年12月17日
16. 三宅将士、荻原陽平、河内卓彌、垣内史敏、Ruthenium-Catalyzed Ortho-Selective Arylation of Sterically-Congested C-H Bonds of Aromatic Ketones、The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)、Honolulu, HI, USA、2015年12月19日
17. 小西美葵、土田和也、河内卓彌、垣内史敏、Regioselective Chlorination of Benzamide Derivatives Using a Combination of Anodic Oxidation and Palladium-Catalyzed Cleavage of Aromatic Carbon-Hydrogen Bonds、The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)、Honolulu, HI, USA、2015年12月19日
18. 鈴木悠輔、河内卓彌、垣内史敏、Efficient Synthesis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Ruthenium-Catalyzed C-O Arylation、The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015)、Honolulu, HI, USA、2015年12月19日
19. 小野寺俊亮、原悠介、河内卓彌、垣内史敏、Rhodium-Catalyzed Ortho-Selective C-H

- α -Acylalkylation of Arenes Using Cyclic Alkenyl Carbonates, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Honolulu, HI, USA, 2015年12月19日
20. 内田 絢菜、家裕隆、二谷真司、安蘇芳雄、Synthesis, Properties, and Transistor Characteristics of Electron-Accepting π -Conjugated Compounds Containing Dicyanomethylene, The 7th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, Osaka Prefecture University, Sakai, Osaka, 2015年9月3日
 21. 内田 絢菜、家裕隆、二谷真司、安蘇芳雄、Synthesis, Properties, Structures, and n-Type Semiconducting Transistor Characteristics of Electron-accepting π -Conjugating Compounds Containing Dicyanomethylene Groups, The 19th SANKEN International the 14th SANKEN Nanotechnology Symposium, Osaka University, Osaka, 2015年12月11日
 22. 近藤 晃、秋葉 奈々、河内卓彌、垣内史敏、Ruthenium-Catalyzed Selective Monofunctionalization via Cleavage of Inert Aromatic Carbon-Heteroatom Bonds, The 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHCXX), 京都, 2016年7月12日
 23. 鷹野 祥太郎、河内卓彌、垣内史敏、Intermediacy and Chemistry of Vinylidene and Aminocarbene Complexes in Anti-Markovnikov Hydroamination of Terminal Alkynes Catalyzed by Phosphine-Quinolinolato Rhodium Complexes, The 20th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHCXX), 京都, 2016年7月12日
 24. 近藤 晃、河内卓彌、垣内史敏、Ruthenium-Catalyzed Selective Monoarylation via Aromatic Carbon-Oxygen Bond Cleavage”, The 3rd International Conference on Organometallics and Catalysis 2016 (OM&Cat-2016), Seoul, 2016年8月29日
 25. 山本 恵太郎、家 裕隆、二谷真司、垣内史敏、安蘇芳雄、Synthesis, Properties, and n-Type Field-effect Transistor Characteristics of Quinoidal Terthiophenes Based on a Benzothiophen Unit”, International Conference on Flexible and Printed Electronics, 米沢, 2016年9月7日
 26. 近藤 晃、秋葉 奈々、河内卓彌、垣内史敏、Ruthenium-Catalyzed Selective Direct Monofunctionalization via Aromatic Carbon-Oxygen Bond Cleavage, The International Symposium on C-O Activation (ISCO-2016), 姫路, 2016年10月26日
 27. 小野 寺俊亮、原悠介、河内卓彌、垣内史敏、Catalytic Synthesis of α -Aryl Ketones by C-H Functionalization of Arenes Using Cyclic Alkenyl Carbonates, The International Symposium on C-O Activation (ISCO-2016), 姫路, 2016年10月26日
 28. 小西 美葵、土田和也、河内卓彌、垣内史敏、Palladium-Catalyzed *ortho*-Selective Chlorination of Benzamide Derivatives Using Anodic Oxidation, The 10th International Symposium on Integrated Synthesis (ISONIS-10), 淡路, 2016年11月18日
 29. 近藤 晃、秋葉 奈々、河内卓彌、垣内史敏、Ruthenium-Catalyzed Selective Direct Monofunctionalization via Cleavage of Unreactive Aromatic Carbon-Heteroatom Bonds, The 19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 19), Jeju, Korea, 2017年6月26日
 30. 木村 直貴、河内卓彌、垣内史敏、Iron-Catalyzed C-H/Olefin Coupling of Aromatic Ketones, The 19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 19), Jeju, Korea, 2017年6月26日
 31. 鷹野 祥太郎、河内卓彌、垣内史敏、Intermediacy of Vinylidene and Aminocarbene Complexes in Anti-Markovnikov Hydroamination of Terminal Alkynes Catalyzed by (PNO)Rh Complexes, The 19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 19), Jeju, Korea, 2017年6月28日
 32. 小野 寺俊亮、原悠介、河内卓彌、垣内史敏、Catalytic Synthesis of α -Aryl Ketones Using Cyclic Alkenyl Carbonate via Cleavage of Aromatic Carbon-Hydrogen Bonds, The 19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 19), Jeju, Korea, 2017年6月28日
 33. 森本 圭彦、浜田百絵、河内卓彌、垣内史敏、8-Quinolinolato-Rhodium-Catalyzed Anti-Markovnikov Hydroamination of Terminal Alkynes with Primary Amines, The 11th International Symposium on Integrated Synthesis (ISONIS-11), The 3rd International Symposium on Middle Molecular Strategy (ISMMS-3), 淡路, 2017年11月16日

34. 木村直貴、河内卓彌、垣内史敏、C-H/Olefin Coupling of Aromatic Ketones Catalyzed by a Low-Valent Iron Complex、IRCCS-JST CREST Joint Symposium “Chemical sciences facing difficult challenges”、春日、福岡、2018年1月24日

(4)知財出願

- ① 国内出願 (0件)
ありません。
- ② 海外出願 (0件)
ありません。
- ③ その他の知的財産権
ありません。

(5)受賞・報道等

- ①受賞
(ア) Banyu Chemist Award (BCA) 2014、河内卓彌、2015年1月26日
(イ) Thieme Chemistry Journals Award 2015、河内卓彌、2015年1月26日
(ウ) 第69回有機合成化学協会関東支部シンポジウム若手講演賞、小野寺俊亮、2015年5月16日
(エ) 有機合成化学奨励賞、河内卓彌、2016年2月1日
(オ) 有機金属化学討論会 ポスター賞、近藤、晃、2016年10月7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。)
(ア) 日経産業新聞、日本経済新聞社、「有機化合物作りに新手法」、2014年4月21日
(イ) 慶應義塾大学のHPにおいてプレス発表「安価で豊富な鉄を触媒とした芳香族化合物の高選択的変換法の開発に成功 –サステイナブル有機合成手法の新展開–」
概要：安価で豊富に存在する鉄を原料にした錯体触媒を使い、様々な芳香族化合物の炭素-水素結合を利用した直截的高選択的官能基導入法の開発に成功した。炭素-水素結合を利用した触媒的官能基化反応の開発は、持続可能な社会を目指した有機合成手法として注目されており、現在世界的に最も研究が行われている分野である。これら反応には、高価な貴金属元素やレアメタルを触媒に用いる場合がほとんどであり、より有用性が高い触媒反応として利用するためには、安価で豊富に存在する鉄を触媒として利用した合成手法の開発が急務となっている。本研究では、鉄ホスフィン錯体を触媒に用いると、既知の反応系では達成できなかったビニルエーテルを直鎖状に芳香環へ導入することが可能になった。
(ウ) 化学工業日報、「慶応大 芳香族化合物を効率合成 鉄触媒でコスト低減 低毒素 医農薬など利用期待」、2017年10月20日
(エ) Keio Research Highlights: “Using iron to accelerate organic synthesis”で研究成果の解説を紹介。
(<https://research-highlights.keio.ac.jp/article/108/using-iron-to-accelerate-organic-synthesis>)
- 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

主たる共同研究者の家裕隆は、得られた電子輸送性ユニット開発の成果について、イノベーションジャパン2015という展示会に出展し100名以上のブース訪問を受けた。

§ 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

該当するものではありません。