

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「遷移金属触媒を用いた  $\pi$  電子系おわん分子  
合成法の開発」

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：東林修平  
(慶應義塾大学薬学部、准教授)

# 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	(7)
(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	(13)
(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

本課題では、遷移金属触媒を用いた反応によって、三次元おわん型  $\pi$  電子系分子（ヘテロ）バッキーボウル類の効率的合成法を開発し、これらの基礎物性の解明、機能性の発現へと展開し、先導的物質変換を起点とする機能性材料分子の開発を行うことを目的として研究を行った。研究体制としては、物質合成、基礎物性評価、理論計算を東林グループで一貫して行い、より専門的な物性評価、理論計算については、流動的に各専門家と共同研究を組んで進めた。骨格合成を確立しているおわん型スマネン類、トリアザスマネン類については、置換誘導体を合成して導電性、刺激応答性を調べ、導電性の向上、STM を用いた機械刺激応答性の発現を達成した。また、新規骨格分子として、ヒドラジン構造を有するおわん型ヘテロバッキーボウルの合成に加えて、らせん型、バタフライ型ビシナルジアザ芳香族類、フレーク型、リング型シクロカルバゾリレン類など種々の三次元型分子の合成に成功し、これらの分子が酸塩基応答性電子移動、酸化還元、光吸収、発光、磁性など種々の物性において特徴的な性質を有することを見出した。さらにこれらの性質を利用して、有機二次電池の活物質、蛍光バイオイメージング素子へと展開した。

### (2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

#### 1. 酸塩基刺激応答性を示すヒドラジノヘリセン類の発見

光、電場など、電子に直接作用する刺激に応答する分子に対して、電子に直接作用しない酸塩基（化学刺激）に応答して可逆的に電子移動を生じる分子、システムの設計・構築は、より困難である。今回、ヒドラジン構造を有するらせん型ヘリセン類が、酸塩基刺激に応答して電子移動不均化反応を生じることを見出した（原著論文 14,15,17）。従来から知られている TTF、TEMPO とは全く異なる分子構造、反応機構に基づく酸塩基刺激応答性電子移動を示す分子の発見である。

#### 2. ヒドラジン構造を有するヘテロ $\pi$ 電子系分子の創出と蛍光・酸化還元特性

概要:ヒドラジン構造を  $\pi$  面内に埋め込んだビシナルジアザ芳香族類の合成法を開発し、様々なヘテロ環を持つ分子群を創出した。これらの基礎物性として、カチオン種が極めて安定で、幅広い電位で可逆的酸化還元を示すこと、小さな骨格で長波長の発光を示す優れた蛍光色素であることを明らかにした（原著論文 18,19）。ヒドラジン構造を有するヘテロ  $\pi$  電子系分子の研究・利用例は極めて少なく、本研究を起点として同分子群の蓄電・ホール輸送材料、発光材料等への応用が拓けると期待される。

<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. 酸塩基刺激応答性を示すヒドラジノヘリセン類の発見

外部刺激に応答して物性変化を示す物質は機能性材料として有用であり、特に電子移動を生じる物質は、電子材料、人工光合成システムに有望である。今回見出した酸塩基刺激応答性の電子移動反応を生じるヒドラジノヘリセン類（原著論文 14,15,17、特許 1,2）は、従来に無い分子構造と反応性を持つ物質であり、刺激応答性のセンサー分子、電子材料、酸化還元試薬等として幅広い応用展開が期待できる。

#### 2. 長波長蛍光バイオイメージング素子

近赤外光は生体透過性が高いことから、近赤外領域に蛍光を示す色素分子は医学・生物学分野における蛍光バイオイメージングプローブとして有用性が高い。ヒドラジン構造を有するおわん・バタフライ・平面型ビシナルジアザ芳香族類は、従来の蛍光分子と比較して小さな分子骨格で長波長の蛍光を示すと共に、細胞毒性が極めて低く、生体の近赤外蛍光バイオイメージングへの応用展開が有望である。

### § 3. 研究実施体制

#### (1) 研究体制について

##### ① 「東林」グループ

研究代表者: 東林 修平 (慶應義塾大学薬学部、准教授)

研究項目

#### 1. 遷移金属触媒反応による $\pi$ 電子系おわん分子合成法の開発

- ・ヘテロジインデノクリセン類 (内部型) の合成
- ・ヘテロジインデノクリセン類 (周縁部型) の合成
- ・トリアザスマネン類の合成
- ・深いおわん構造を持つバッキーボウル類の合成
- ・置換スマネンの合成
- ・バッキーボウルの性質・物性評価
- ・ビシナルジアザ芳香族類の合成
- ・ビシナルジアザ芳香族類の物性・機能性評価
- ・カルバゾリレン類の物性・機能性評価

参画した研究者の数 (研究員 2 名、研究補助員 2 名、学生 19 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

西村勝之 准教授 (分子研) (固体 NMR)

中村敏和 准教授 (分子研) (磁気測定)

江原正博 教授 (分子研) (理論計算)

柳井毅 准教授・倉重佑輝 助教 (分子研) (理論計算)

正岡重行 准教授 (分子研) (電解スペクトル)

山本 浩史 教授 (分子研) (分子性導体)

古川貢 (新潟大学機器分析セ) (磁気測定)

関修平 (京大院工) (電導性)

福住俊一 教授・大久保敬 特任准教授 (阪大院工) (ESR)

Prof. Dieter Lentz (Berlin Free Univ. in Germany) (合成)

河野正規 教授 (POSTECH in Korea) (X 線構造解析)

Prof. Yao-Ting Wu (台湾成功大 in Taiwan) (合成)

Dr. G. Narahari. Sastry (IICT in India) (理論計算)

馬場正昭 教授 (京大院理) (振動分光)

櫻井英博 教授 (阪大院工) (合成、物性)

吉川浩史 准教授 (関学理工) (電池作成)

中田雅也 教授・犀川陽子 准教授 (慶応大理工) (合成)

石井久夫 教授 (千葉大) (紫外分光)

木口学 教授 (東工大) (STM)

田中克典 主任研究員 (理研) (蛍光バイオイメージング)

## § 4. 研究実施内容

### 研究項目 1 (慶應義塾大学 東林グループ)

#### ① 研究のねらい

フラーレン、カーボンナノチューブの発見以来、三次元的に $\pi$ 共役構造が広がった三次元 $\pi$ 電子系化合物は、従来の二次元 $\pi$ 電子系とは異なる構造と、それに由来する物性が注目を集め、合成、基礎物性、機能性材料の研究が近年精力的に進められている。これらの物性、機能性研究を展開するためには、歪みを有する三次元 $\pi$ 電子系分子の有機合成的手法による合成法を開発することが必要であり、物性面では三次元構造に由来する独特の物性、機能性が求められている。また、機能性の発現、展開の観点から、ヘテロ原子を導入したヘテロ三次元 $\pi$ 電子系分子の開発が重要である。そこで、本研究課題では、遷移金属を用いた反応によって、新しい三次元 $\pi$ 電子系分子であるヘテロバッキーボウル類の合成法を開発し、これらの基礎物性、機能性研究への展開を進め、先導的物質変換を起点とする機能性材料の開発を狙って研究を行った。

#### ② 研究実施方法

研究項目を以下の細目に分けて実施した。

- ・ヘテロジインデノクリセン類 (内部型) の合成
- ・ヘテロジインデノクリセン類 (周縁部型) の合成
- ・トリアザスマネン類の合成
- ・深いおわん構造を持つバッキーボウル類の合成
- ・置換スマネンの合成
- ・バッキーボウルの性質・物性評価
- ・ビシナルジアザ芳香族類の合成
- ・ビシナルジアザ芳香族類の物性・機能性評価
- ・カルバゾリレン類の物性・機能性評価

合成、基礎物性評価、理論計算など原則的に当研究グループで行い、より専門的な物性測定、理論計算については、流動的に各々の専門家と共同研究体制 (§ 3. (2) 参照) を組んで研究を進めた。

#### 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

##### 1. 遷移金属触媒反応による $\pi$ 電子系おわん分子合成法の開発

##### ・ヘテロジインデノクリセン類 (内部型) の合成

ジインデノクリセン類の骨格内部にヒドラジン構造を有する新規ヒドラジノバッキーボウルを設計、その合成法の開発を行い、フェノチアジン誘導体からの脱硫による合成とジプロモカルバゾールからの1段階合成の2つの合成経路での合成に成功した (図1)。物性、機能性についてはビシナルジアザ芳香族類の物性・機能性の項に記載する。

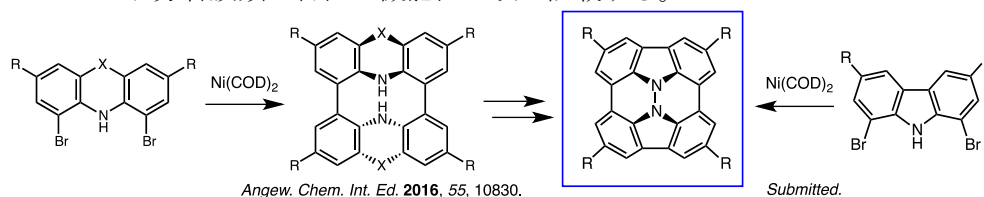


図1. ヒドラジノバッキーボウルの合成

##### ・ヘテロジインデノクリセン類 (周縁部型) の合成

ヘテロジインデノクリセン類 (内部型) の研究過程において、ビシナルジアザ芳香族類やカルバゾリレン類が新しく見出されたことから方針変更し、実施しなかった。

##### ・トリアザスマネン類の合成

合成法を確立していた MeS 基を有する置換トリアザスマネンの MeS 基の変換による置換トリアザスマネン類の合成に取り組んだ。その結果、Pd 触媒を用いた水素化による無置換トリアザスマネン、及びアリールボロン酸とのカップリングによるアリール基の導入によるトリアリールトリアザスマネンの合成に成功した (図2)。SMe 基を有するトリアザスマネンが嵩高い SMe 基のた

めに分子間のスタッキングが阻害されて導電性を示さないのに対して、無置換のトリアザスマネンとトリアリールトリアザスマネン誘導体はおわん構造がスタッキングして重なったカラム状結晶構造を形成することがわかったことから、導電性を示すことが期待できる。

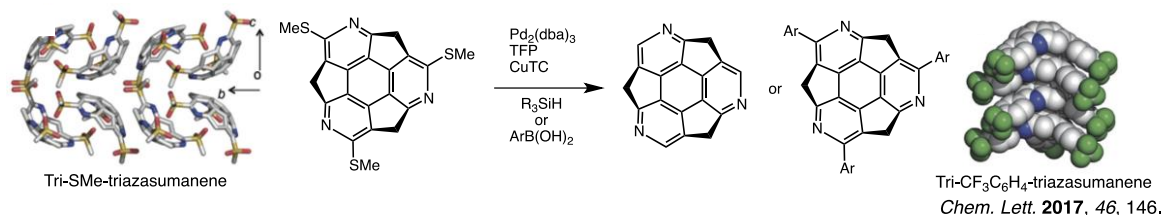


図2. トリアザスマネン誘導体の合成

#### ・深いおわん構造を持つバッキーボウル類の合成

置換トリアザスマネン、置換スマネンから湾曲π共役構造を拡張して、より深いおわん構造を持つバッキーボウル類の合成に取り組んだが、達成できなかった。一方で、スマネン類より深いおわん構造を有するヒドラジノバッキーボウル (図1) の合成には成功している。

#### ・バッキーボウルの性質・物性評価

ヘテロジインデノクリセン類 (内部型)、トリアザスマネン類、置換スマネンの合成の項目に記述。

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

#### ・ビシナルジアザ芳香族類の合成

ヒドラジノバッキーボウルの合成研究過程において、カルバゾール、フェノチアジン、アクリドン誘導体の二量化によってヒドラジン構造を含有するらせん型、バタフライ型の三次元構造を有する新しいヘテロπ電子系分子の合成に成功した (図6)。

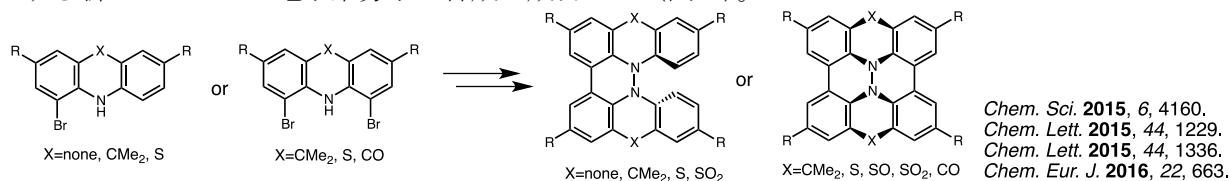


図6. 置換スマネン誘導体

#### ・ビシナルジアザ芳香族類の物性・機能性評価

ヒドラジン構造を有する三次元ビシナルジアザ芳香族類に関して以下の物性、機能性を見出した。

- ①らせん型ヒドラジノヘリセン類は、酸・塩基の添加に応答して可逆的に電子移動不均化反応を生じる性質を持つことを見出した (図7)。高い収率で可逆的に色・蛍光・磁性の顕著な物性変化を示し、優れた酸化還元特性を示した。同様の性質を持つ分子は機能性分子として知られる **TTF** があり、ヒドラジノヘリセン類も外部刺激応答性機能性分子としての応用展開が有望である。
- ②カルバゾール、フェノチアジノキソド、アクリドン骨格を持つヒドラジン含有おわん型、バタフライ型、平面型分子が比較的小さな分子構造で長波長の発光を示す優れた蛍光色素であることを見出した (図8)。蛍光バイオイメージング素子への応用が有望と考え、実際に細胞に投与してイメージングを行ったところ、細胞毒性が極めて低く、良好なイメージング結果が得られた。
- ③ビシナルジアザ芳香族類は幅広い電位で優れた可逆的酸化還元特性を示した。そこで、ヒドラジノヘリセン類を活性物質として用いたリチウム有機二次電池を作成し、充放電特性を調べた結果、定電位での充放電、高電位、高いリサイクル特性、高速充電が可能という特性を実現した (図6)。

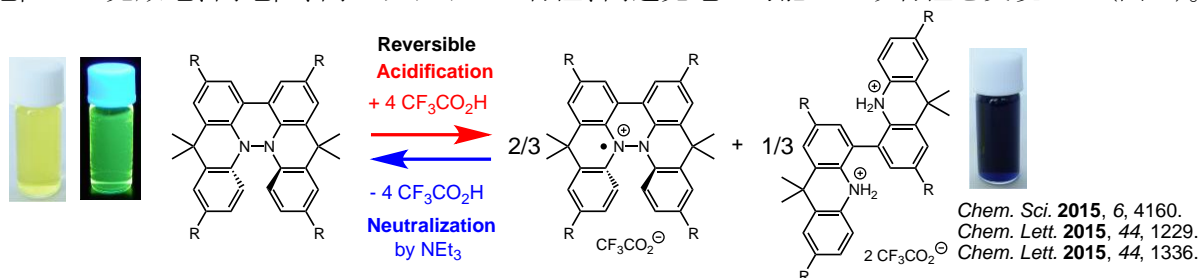


図7. ヒドラジノヘリセン類の酸応答性電子移動不均化反応

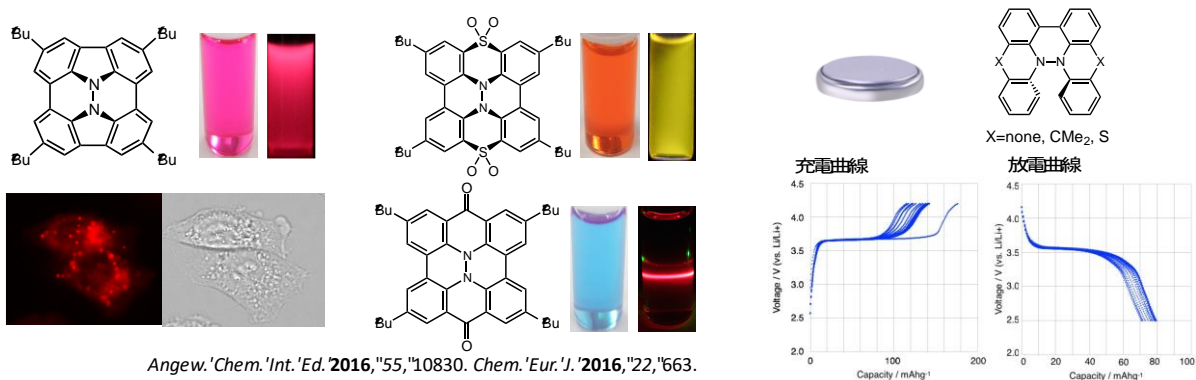


図8. 蛍光特性と蛍光バイオイメージングへの応用 図9. リチウム有機二次電池への応用

### ・カルバゾリレン類の合成、物性

ジブromoカルバゾールの Ni を用いたカップリングによって、おわん型ヒドラジノバッキーボールに加えて、フレーク型、ダブルデッカーリング型の環化三量体、四量体、六量体の合成に成功した (図 10)。また、環化三量体の中心部に B, P, Si のヘテロ原子を導入したフレーク型分子の合成にも成功した。これらの分子の性質を調べた結果、特にホウ素を導入した分子はルイス酸として機能し、ルイス塩基の配位により光吸収、発光が長波長シフトする新しい性質を示すことを見出した。

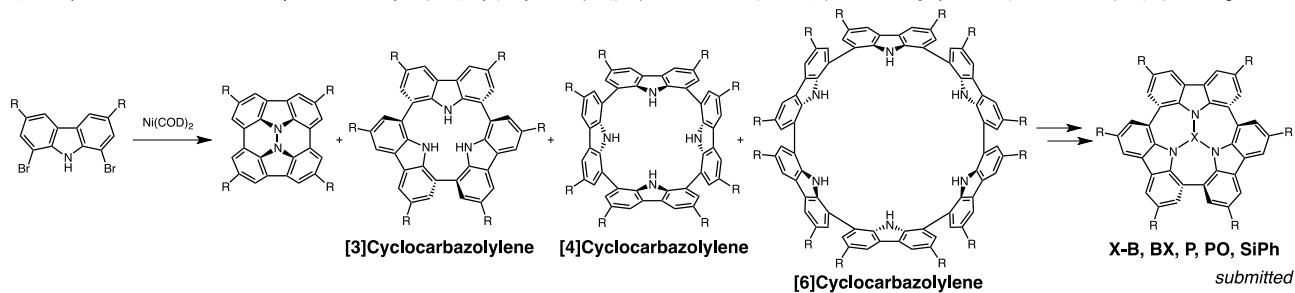


図10. カルバゾリレン類の合成

## § 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 29件】

1. Bernd M. Schmidt, Berit Topolinski, Shuhei Higashibayashi, Tatsuhiro Kojima, Masaki, Kawano, Dieter Lentz, Hidehiro Sakurai, The synthesis of hexafluorosumanene and its congeners, *Chem. Eur. J.* Vol. 19, No. 10, pp.3282-3286, 2013, (DOI: 10.1002/chem.201204622).
2. Binod Babu Shrestha, Sangita Karanjit, Gautam Panda, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, Synthesis of substituted sumanenes by aromatic electrophilic substitution reactions, *Chem. Lett.* Vol. 42, No. 4, pp.386-388, 2013, (DOI:10.1246/cl.2013.386).
3. Shuhei Higashibayashi, Satoru Onogi, Hemant Kumar Srivastava, G. Narahari Sastry, Yao-Ting Wu, Hidehiro Sakurai, Stereoelectronic effect of curved aromatic structures: favoring the unexpected *endo* conformation of benzylic-substituted sumanene, *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 52, No. 28, pp.7314-7316, 2013, (DOI: 10.1002/anie.201303134).
4. Sachi Kunishige, Megumi, Kawabata, Masaki Baba, Takaya Yamanaka, Yuki Morita, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, Jet spectroscopy of buckybowls; electronic and vibrational structures in the  $S_0$  and  $S_1$  states of triphenylene and sumanene, *J. Chem. Phys.*, Vol. 139, pp.044313, 2013, (DOI: 10.1063/1.4816636).
5. Berit Topolinski, Bernd M. Schmidt, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, Dieter Lentz, Sumanenylferrocenes and their solid state self-assembly, *Dalton Trans.*, Vol. 42, No. 38, pp.13809-13812, 2013, (DOI: 10.1039/c3dt51569a).
6. Bernd M. Schmidt, Berit Topolinski, Mihoko Yamada, Shuhei Higashibayashi, Mitsuhiro Shionoya, Hidehiro Sakurai, Dieter Lentz, Fluorinated and trifluoromethylated corannulenes, *Chem. Eur. J.* Vol. 19, No. 41, pp.13872-13880, 2013, (DOI: 10.1002/chem.201301910).
7. Jun-ichi Fujita, Masashi Tachi, Katsuhisa Murakami, Hidehiro Sakurai, Yuki Morita, Shuhei Higashibayashi, Masaki Takeguchi, Beam-Induced graphitic carbon cage transformation from sumanene aggregates, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 104, pp.043107, 2014, (DOI: 10.1063/1.4863739).
8. Binod Babu Shrestha, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, Columnar/herringbone dual crystal packing of pyrenylsumanene and its photophysical properties, *Beilstein J. Org. Chem.* Vol. 10, pp.841-847, 2013, (DOI: 10.3762/bjoc.10.80).
9. Binod Babu Shrestha, Sangita Karanjit, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, Correlation between bowl-inversion energy and bowl depth in substituted sumanenes, *Pure Appl. Chem.* Vol. 86, No.5, pp.747-753, 2014, (DOI: 10.1515/pac-2013-1212).
10. Masahiro Yamanaka, Masumi, Morishima, Yukihiro Shibata, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, DFT studies of mechanism and origin of stereoselectivity of palladium-catalyzed cyclotrimerization reactions affording *syn*-tris(norborneno)benzenes, *Organometallics* Vol. 33, No. 12, pp.3060-3068, 2014, (DOI: 10.1021/om500322b).
11. Binod Babu Shrestha, Yuki Morita, Tatsuhiro Kojima, Masaki, Kawano, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, Eclipsed columnar packing in crystal structure of sumanenetrione, *Chem. Lett.* Vol. 43, No. 8, pp.1294-1296, 2014, (DOI: 10.1246/cl.140350).
12. Shuhei Higashibayashi, Binod Babu Shrestha, Yuki Morita, Masahiro Ehara, Kei Ohkubo, Shunichi Fukuzumi, Hidehiro Sakurai, Sumanenetrione anions generated by electrochemical and chemical reduction, *Chem. Lett.* Vol. 43, No. 8, pp.1297-1299, 2014, (DOI: 10.1246/cl.140351).
13. Binod Babu Shrestha, Sangita Karanjit, Shuhei Higashibayashi, Toru Amaya, Toshikazu Hirao, Hidehiro Sakurai, Investigation of the dynamic behavior of bisumanenyl, *Asian J. Org. Chem.* Vol. 4, No. 1, pp.62-68, 2015, (DOI: 10.1002/ajoc.201402226).
14. Palash Pandit, Koji Yamamoto, Toshikazu Nakamura, Katsuyuki Nishimura, Yuki Kurashige, Takeshi Yanai, Go Nakamura, Shigeyuki Masaoka, Ko Furukawa, Yumi Yakiyama, Masaki Kawano, Shuhei Higashibayashi, Acid/base-regulated reversible electron transfer disproportionation of N-N linked bicarbazole and biacridine derivatives, *Chem. Sci.* Vol. 6, No. 7, pp.4160-4173, 2015, (DOI: 10.1039/c5sc00946d).
15. Koji Yamamoto, Toshikazu Nakamura, Shuhei Higashibayashi, Acid-regulated electron transfer disproportionation of a non-substituted tetramethyl-biacridine derivative, *Chem. Lett.* Vol. 44, No. 9, pp.1229-1231, 2015, (DOI: 10.1246/cl.150498).
16. Kousei Kanahara, MD Mizanur Rahman Badal, Sayaka Hatano, Manabu Abe, Shuhei Higashibayashi, Naoto Takashina, Hidehiro Sakurai, Intra- and intermolecular reactivity of triplet sumanenetrione, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* Vol. 88, No. 11, pp.1612-1617, 2015, (DOI: 10.1246/bcsj.20150230).
17. Palash Pandit, Toshikazu Nakamura, Shuhei Higashibayashi, Synthesis and acid-responsive electron transfer disproportionation of non- and tetramesityl-substituted 1,1',9,9'-bicarbazole, *Chem. Lett.* Vol. 44,



- No. 10, pp.1336-1338, 2015, (DOI: 10.1246/cl.150557).
18. Koji Yamamoto, Shuhei Higashibayashi, Synthesis of three-dimensional butterfly slit-cyclobisazaanthracenes and hydrazinobisanthenes via one-step cyclodimerization and their properties, *Chem. Eur. J.* Vol. 22, No. 2, pp.663-671, 2016, (DOI: 10.1002/chem.201504144).
  19. Shuhei Higashibayashi, Palash Pandit, Rie Haruki Shin-ichi Adachi, Reiji Kumai, Redox-dependent transformation of hydrazinobuckybowl between curved and planar geometries, *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 55, No. 36, pp.10830-10834, 2016, (DOI: 10.1002/anie.201605340).
  20. Shintaro Fujii, Maxim Ziatdinov, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, Manabu Kiguchi, Bowl-inversion and electronic switching of buckybowl on gold, *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 138, No. 37, pp.12142-12149, 2016, (DOI: 10.1021/jacs.6b04741).
  21. Niti Ngamsomprasert, Gautam Panda, Shuhei Higashibayashi, and Hidehiro Sakurai, Synthesis of hydroxysumanene and substituent effect of hydroxy group on bowl inversion dynamics and electronic structure, *J. Org. Chem.* Vol. 81, No. 23, pp.11978-11981, 2016, (DOI: 10.1021/acs.joc.6b02046).
  22. Patcharin Kaewmati, Qitao Tan, Shuhei Higashibayashi, Yumi Yakiyama, Hidehiro Sakurai, Synthesis of triaryl-triazasumanenes, *Chem. Lett.* Vol. 46, No. 1, pp.146-148, 2017, (DOI: 10.1246/cl.160978).
  23. Niti Ngamsomprasert, Jing-Shuang Dang, Shuhei Higashibayashi, Yumi Yakiyama, Hidehiro Sakurai, Sumanene derivatives functionalized at the internal carbon, *Chem. Commun.* Vol. 53, No. 4, pp.697-700, 2017, (DOI: 10.1039/C6CC08970D).
  24. Sachi Kunishige, Ayumi Kanaoka, Toshihar Katori, Megumi Kawabata, Masaki Baba, Takaya Yamanaka, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, Electronic and vibrational structures in the  $S_0$  and  $S_1$  states of coronene, *J. Chem. Phys.* Vol. 146, pp.044309, 2017, (DOI: 10.1063/1.4974336).
  25. Koji Yamamoto, Palash Pandit, Shuhei Higashibayashi, Non-planar [ $n$ ]cyclo-1,8-carbazolylenes ( $n=3,4,6$ ) and [3]cyclo-1,8-carbazolylenyl B, P, PO, SiPh complexes, *Chem. Eur. J.* Vol. 23, No. 56, pp.14011-14016, 2017, (DOI: 10.1002/chem.201702853).
  26. Shuhei Higashibayashi, Synthesis of flake-shaped [3]-cyclo-4,6-benzofuranylene, *Chem. Lett.* Vol. 47, No. 1, pp.95-96, 2018, (DOI: 10.1246/cl.170925).
  27. Takeshi Shimizu, Koji Yamamoto, Palash Pandit, Hirofumi Yoshikawa, Shuhei Higashibayashi, Application of hydrazine-embedded heterocyclic compounds to high voltage rechargeable lithium organic batteries, *Sci. Rep.* Vol. 8, pp.579, 2018, (DOI: 10.1038/s41598-017-19037-8).
  28. Qitao Tan, Patcharin Kaewmati, Shuhei Higashibayashi, Masaki Kawano, Yumi Yakiyama, Hidehiro Sakurai, Triazasumanene: an isoelectronic heteroanalogue of sumanene, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* in press (DOI: 10.1246/bcsj.20170384).
  29. Patcharin Kaewmati, Yumi Yakiyama, Hiroyoshi Ohtsu, Masaki Kawano, Setsiri Haesuwannakij, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, Tris(2-hydroxyphenyl)triazasumanene: bowl-shaped excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) fluorophore coupled with aggregation-induced enhanced emission (AIEE), *Mater. Chem. Front.* in press (DOI: 10.1039/c7qm00530j).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 櫻井英博, 東林修平, 精密合成が拓く $\pi$ 電子科学, CSJ カレントレビュー未来材料を創出する $\pi$ 電子系の科学(共著), 化学同人, 日本化学会編, pp.46-53, 2013.
2. 東林修平, キラルバッキーボウル, キラルアザバッキーボウルの不斉合成, 有機合成化学協会誌 Vol. 72, No. 1, 26-38, 2014.
3. Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, Chapter 3: Growing Buckybowl Chemistry, in *Polycyclic Arenes and Heteroarenes: Synthesis, Properties, and Applications*, Wiley-VCH, Ed. Q. Miao, pp.61-84, 2015.
4. Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai, Chapter 6: Chiral Sumanene, Triazasumanene, and Related Buckybowls, in *Chemical Science of  $\pi$ -Electron Systems*, Springer, Eds. T. Akasaka, A. Osuka, S. Fukuzumi, H. Kandori, Y. Aso, pp.91-106, 2015.

(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 3件、国際会議 1件)

1. 東林修平(分子科学研究所), おわん型 $\pi$ 共役分子バッキーボウルの合成, 第30回有機合成化学セミナー, せとうち児島ホテル, 2013年9月17日~19日.
2. Shuhei Higashibayashi, Hydrazinohelicenes - new acid-responsive  $\pi$ -conjugated organic molecules -, 1st International Symposium on  $\pi$ -System Figuration, 大阪大学中之島センター, 2015年4月30日.
3. 東林修平, ヒドラジンユニットを有する新規ヘテロ三次元 $\pi$ 電子系分子, パイスター分子制御による未来型物質変換拠点第1回若手シンポジウム, 関西学院大学理工学部三田キャンパス, 2015年

12月12日.

4. 東林修平, 新規三次元ヘテロ  $\pi$  電子系分子の創製, 第 11 回有機  $\pi$  電子系シンポジウム, 秩父, 2017 年 12 月 15~16 日.

② 口頭発表 (国内会議 20 件、国際会議 3 件)

1. Qitao Tan, Sangita Karanjit, Masaki Kawano, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai (IMS), Nitrogen-doped buckybowl:  $C_3$  symmetric triazasumanenes, The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Kyoto, 2012 年 11 月 12~16 日.
2. 東林修平, 小野木覚, 櫻井英博, Hemant Kumar Srivastava, G. Narahari Sastry, Yao-Ting Wu (分子研), 曲面  $\pi$  共役化合物の立体電子効果: ベンジル位置換スマネンの立体配座, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学, 2013 年 3 月 22~25 日.
3. Shuhei Higashibayashi, Satoru Onogi, Hemant Kumar Srivastava, G. Narahari Sastry, Yao-Ting Wu, Hidehiro Sakurai (IMS), Stereoelectronic effect of curved aromatic structure dominating the *endo/exo* conformational stability in buckybowl, benzylic substituted sumanenes, The 11th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems, Archachon (France), 2013 年 6 月 2~7 日.
4. Shuhei Higashibayashi, Qitao Tan, Sangita Karanjit, Masaki Kawano, Hidehiro Sakurai (IMS),  $C_3$  symmetric chiral triazasumanene, 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Taipei, 2013 年 7 月 28 日~8 月 2 日.
5. 東林修平, Binod Babu Shrestha, 森田悠紀, 大久保敬, 福住俊一, 櫻井英博 (分子研), スマネントリオンの結晶構造とアニオン種, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学, 2014 年 3 月 27 日~30 日.
6. 岡部佑紀, 東林修平, 櫻井英博 (分子研), スマネンの環拡大反応による  $C_{70}$  の部分バッキーボウルの合成, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋, 2014 年 3 月 27 日~30 日.
7. Binod Babu Shrestha, Sangita Karanjit, 東林修平, 櫻井英博 (分子研), Synthesis and properties of  $\pi$ -extended derivatives of sumanene, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学, 2014 年 3 月 27 日~30 日.
8. Niti Ngamsomprasert, Binod Babu Shrestha, 東林修平, 櫻井英博 (分子研), Synthesis and properties of hydroxysumanene, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学, 2014 年 3 月 27 日~30 日.
9. 東林修平, Binod Babu Shrestha, 森田悠紀, 大久保敬, 福住俊一, 小島達弘, 河野正規, 江原正博, 櫻井英博 (分子研), スマネントリオンの結晶構造とアニオン種, 基礎有機化学討論会, 仙台, 2014 年 9 月 7~9 日.
10. 山本浩司, Palash Pandit, 中村敏和, 倉重佑輝, 柳井毅, 中村豪, 正岡重行, 東林修平 (分子研), 酸応答性ビアカリジン誘導体, 日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 2015 年 3 月 26~29 日.
11. Palash Pandit, 山本浩司, 中村敏和, 西村勝之, 倉重佑輝, 柳井毅, 中村豪, 正岡重行, 古川貢, 東林修平 (分子研), 酸応答性ピカルバゾール誘導体, 日本化学会第 95 春季年会, 船橋, 2015 年 3 月 26~29 日.
12. 東林修平, 山本浩司, Palash Pandit, 中村敏和, 西村勝之, 倉重佑輝, 柳井毅, 中村豪, 正岡重行, 古川貢, 焼山佑美, 河野正規 (分子研), ジアザヘリセン類の酸応答性電子移動不均化反応, 第 107 回有機合成シンポジウム, 慶応義塾大学, 2015 年 6 月 9~10 日.
13. 山本浩司, Palash Pandit, 中村敏和, 西村勝之, 倉重佑輝, 柳井毅, 中村豪, 正岡重行, 古川貢, 焼山佑美, 河野正規, 東林修平 (分子研), ヒドラジノヘリセン型ビアカリジン誘導体の酸塩基刺激による可逆的電子移動不均化反応, 第 26 回基礎有機化学討論会, 愛媛大学, 2015 年 9 月 24~26 日.
14. 山本浩司, 東林修平 (分子研), 三次元スリットシクロビスアザアセン類と三次元または二次元ヒドラジノペリアセン類の合成, 第 108 回有機合成シンポジウム, 早稲田大学, 2015 年 11 月 5~6 日.
15. 山本浩司, 東林修平 (分子研), 剛直なスリットバタフライ型シクロビスアザアントラセン類と柔軟なヒドラジノビスアンテン類の合成, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 24~27 日.
16. 東林修平, Palash Pandit, 春木理恵, 足立伸一, 熊井玲児 (分子研), ヒドラジノバッキーボウルの合成と性質, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2016 年 3 月 24~27

日.

17. 東林修平, Palash Pandit, 春木理恵, 足立伸一, 熊井玲児 (分子研), ヒドラジノバッキーボウルの合成と性質, 第 109 回有機合成シンポジウム, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2016 年 6 月 8~9 日.
18. 東林修平, Palash Pandit, 春木理恵, 足立伸一, 熊井玲児 (分子研), ヒドラジノバッキーボウルの合成とその構造変化, 第 27 回基礎有機化学討論会, 広島観光コンベンションビューロー, 2016 年 9 月 1~3 日.
19. 山本浩司, Palash Pandit, 東林修平 (分子研), 1,8-[n]シクロカルバゾリレンの合成, 日本化学会第 97 春季年会, 慶應義塾大学日吉キャンパス, 2017 年 3 月 16~19 日.
20. 山本浩司, Palash Pandit, 東林修平 (分子研), 1,8-[n]シクロカルバゾリレンの合成, 第 111 回有機合成シンポジウム, 岡山大学津島キャンパス, 2017 年 6 月 8~9 日.
21. 山本浩司, Palash Pandit, 東林修平 (分子研), 1,8-[n]シクロカルバゾリレンの合成, 第 28 回基礎有機化学討論会, 九州大学伊都キャンパス, 2017 年 9 月 7~9 日.
22. 進藤 佑理, 犀川 陽子, 中田 雅也, 花屋 賢悟, 須貝 威, 東林 修平, (慶大理工・薬), ヒドラジン構造を有するバタフライ型無置換ビフェノチアジンの合成と性質, 日本化学会第 98 春季年会, 日大船橋キャンパス, 2018 年 3 月 20~23 日.
23. 安井将満, 花屋 賢悟, 須貝 威, 東林 修平, (慶大薬), 環状カルバゾール化合物の新規酸化転位反応, 日本化学会第 98 春季年会, 日大船橋キャンパス, 2018 年 3 月 20~23 日.

③ ポスター発表 (国内会議 8 件、国際会議 13 件)

1. Shuhei Higashibayashi, Satoru Onogi, Yao-Ting Wu, Hemant Kumar Srivastava, G. Narahari Sastry, Hidehiro Sakurai (IMS), Synthesis of benzylic arylsumanene and the conformational analysis, The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Kyoto, 2012 年 11 月 12~16 日.
2. Yuki Morita, Setsiri Haesuwannakij, Satoru Nakao, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai (IMS), Emission amplification by sumanene nanocrystals in an onigiri-type organic-organic assembly, The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Kyoto, 2012 年 11 月 12~16 日.
3. Binod Babu Shrestha, Sangita Karanjit, Gautam Panda, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai (IMS), Synthesis of sumanene derivatives by aromatic electrophilic substitution reactions, The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Kyoto, 2012 年 11 月 12~16 日.
4. Qitao Tan, Patcharin Kaewmati, Sangita Karanjit, Masaki, Kawano, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai (IMS), Synthesis of triaryltriazasumanene through Pd-catalyzed coupling reaction of tris(methylthio)triazasumanene with arylboronic acid, The 12th International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, Kyoto, 2012 年 11 月 12~16 日.
5. Qitao Tan, 東林修平, Sangita Karanjit, 櫻井英博, 河野正規 (分子研),  $C_3$  対称キラルトリアザスマネンの合成, 第 6 回有機  $\pi$  電子系シンポジウム, 松山, 2012 年 12 月 14~15 日.
6. Binod Babu Shrestha, Sangita Karanjit, Gautam Panda, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai (IMS), Synthesis of substituted sumanenes by aromatic electrophilic substitution reaction, Nagoya Symposium 2013, Nagoya University, 2013 年 5 月 23.
7. Shuhei Higashibayashi (IMS), First stereoelectronic effect of curved aromatic structure: conformational stability of bucky bowl, substituted sumanene, The 1st Asian Conference for "MONODUKURI" Strategy by Synthetic Organic Chemistry, Okinawa, 2013 年 7 月 17~19 日.
8. Yuki Okabe, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai (IMS), Rearrangement reaction from sumanene to shallower benzopyrene bowl, 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Taipei, 2013 年 7 月 28 日~8 月 2 日.
9. Binod Babu Shrestha, Sangita Karanjit, Shuhei Higashibayashi, Hidehiro Sakurai (IMS), Synthesis of sumanene derivatives and their physical properties, 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Taipei, 2013 年 7 月 28 日~8 月 2 日.
10. Shuhei Higashibayashi, Satoru Onogi, Hemant Kumar Srivastava, G. Narahari Sastry, Yao-Ting Wu, Hidehiro Sakurai (IMS), Stereoelectronic effect of curved aromatic structure dominating the *endo/exo* conformational stability in bucky bowl, 15th International Symposium on Novel Aromatic

Compounds, Taipei, 2013年7月28日～8月2日.

11. 岡部佑紀, 東林修平, 櫻井英博(分子研), スマネンの環拡大反応による C<sub>70</sub> の部分バッキーボウルの合成, 第24回基礎有機化学討論会, 東京, 2013年9月5日～7日.
12. Shuhei Higashibayashi, Binod B. Shreshta, Yuki Morita, Kei Ohkubo, Shunichi Fukuzumi, Tatsuhiro Kojima, Masaki Kawano, Masahiro Ehara, Hidehiro Sakurai (IMS), Columnar crystal structure and redox property of sumanetrione, 16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Madrid, 2015年7月5～10日.
13. Koji Yamamoto, Palash Pandit, Toshikazu Nakamura, Yuki Kurashige, Takeshi Yanai, Go Nakamura, Shigeyuki Masaoka, Shuhei Higashibayashi (IMS), Acid/base-regulated reversible electron transfer disproportionation of N-N linked biacridine derivatives, 16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Madrid, 2015年7月5～10日.
14. Palash Pandit, Koji Yamamoto, Toshikazu Nakamura, Katsuyuki Nishimura, Yuki Kurashige, Takeshi Yanai, Go Nakamura, Shigeyuki Masaoka, Ko Furukawa, Yumi Yakiyama, Masaki Kawano, Shuhei Higashibayashi (IMS), Acid-responsive electron transfer disproportionation of N-N linked bicarbazole derivatives, 16th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Madrid, 2015年7月5～10日.
15. 山本浩司, 東林修平(分子研), 三次元スリットシクロビスアザアントラセン類と三次元, 二次元ヒドラジノビスアンテン類の合成と性質, 第26回基礎有機化学討論会, 愛媛大学, 2015年9月24～26日.
16. Palash Pandit, 山本浩司, 中村敏和, 西村勝之, 倉重佑輝, 柳井毅, 中村豪, 正岡重行, 古川貢, 焼山佑美, 河野正規, 東林修平(分子研), ヒドラジノヘリセン型ビカルバゾール誘導体の酸応答性電子移動不均化反応, 第26回基礎有機化学討論会, 愛媛大学, 9月24～26日.
17. Palash Pandit, 東林修平, ヒドラジノバッキーボウルの合成, 第26回基礎有機化学討論会, 愛媛大学, 2015年9月24～26日.
18. Shuhei Higashibayashi (IMS), Acid/base-regulated reversible electron transfer disproportionation of hydrazinohelicenes, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, 12月15～20日, Honolulu, 2015年12月15～20日.
19. 山本浩司, Palash Pandit, 中村敏和, 西村勝之, 倉重佑輝, 柳井毅, 中村豪, 正岡重行, 東林修平(分子研), ヒドラジノヘリセン構造を持つビス(ジメチルアクリジン)の酸応答性可逆的電子移動不均化, 第10回有機π電子系シンポジウム, 京都あうる京北, 2016年12月16～17日.
20. 東林修平, Palash Pandit, 春木理恵, 足立伸一, 熊井玲児(分子研), C<sub>2</sub>対称ヒドラジノバッキーボウル, 第10回有機π電子系シンポジウム, 京都あうる京北, 2016年12月16～17日.
21. 安井将満, 花屋賢悟, 須貝威, 東林修平(慶大薬), カルバゾール環化化合物の新規酸化的転位反応, 第11回有機π電子系シンポジウム, 秩父, 2017年12月15～16日.

#### (4)知財出願

##### ① 国内出願 (2件)

1. 1,1',9,9'-ビカルバゾール類、1,1'-ビカルバゾール塩類、及びその製造方法, 東林修平, 大学共同利用機関法人自然科学研究機構, 2014年7月16日, 2014-145555.
2. 4,4',10,10'-ビジヒドロアクリジン類及びその製造方法, 東林修平, 山本浩司, 大学共同利用機関法人自然科学研究機構, 2014年11月7日, 2014-226660.

##### 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. 東林修平, 有機合成化学協会有機合成化学奨励賞, 2012年.
2. 東林修平, 有機合成化学協会住友化学研究企画賞, 2012年.

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.プレス発表, 2015年5月22日

高効率に電子を受け渡すらせん形有機分子を発見～弱い酸刺激でも反応し、塩基で中和すれば元通り～

(原著論文 14, Acid/base-regulated reversible electron transfer disproportionation of N-N linked bicarbazole and biacridine derivatives, *Chem. Sci.* Vol. 6, No. 7, pp.4160-4173.)

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

・おわん型分子の合成、物性について JST フェア 2016 に出展し、発表した。

## § 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