

## 寄稿論文

## ナフタレンモノイミドをビルディングブロックとする 含典型元素機能性 $\pi$ 共役分子の開発

名古屋大学大学院工学研究科 有機・高分子化学専攻 博士後期課程 田島 慶太  
 名古屋大学大学院工学研究科 有機・高分子化学専攻 講師 福井 識人  
 名古屋大学大学院工学研究科 有機・高分子化学専攻 教授 忍久保 洋

**Keywords:** ナフタレンモノイミド、典型元素、機能性 $\pi$ 共役分子、n型有機半導体

### 1. はじめに

$\pi$ 共役分子は有機電子材料をはじめとする先端技術の基盤要素である。これらの分子が示す機能は非局在化した $\pi$ 電子の状態と密接に関わっており、その電子状態は標的とする分子に官能基を導入することで緻密に制御することが可能である。この際、修飾された分子が示す機能は官能基化前の分子が元来もつ性質を色濃く反映したものとなる。したがって、新規分子を開発する上では、機能性官能基を付与するモチーフ分子の選択と、官能基導入を達成するための合理的な分子設計が重要である。

$\pi$ 共役分子の機能発現の根幹を担う $\pi$ 電子は原子に緩く束縛された状態であるため、 $\pi$ 共役分子は本質的に電子豊富である。したがって、高い電子受容性を示す $\pi$ 共役分子は比較的少なく、その合成と物性解明に関してはさらなる基礎学理の開拓が求められる。加えて、高い電子受容性は優れた大気安定性や電子輸送特性、分子集積能の実現にもつながるため、優れた電子受容性を示す $\pi$ 共役分子の開発は有機電子材料や超分子集合体といった次世代材料の創出にも直結する。

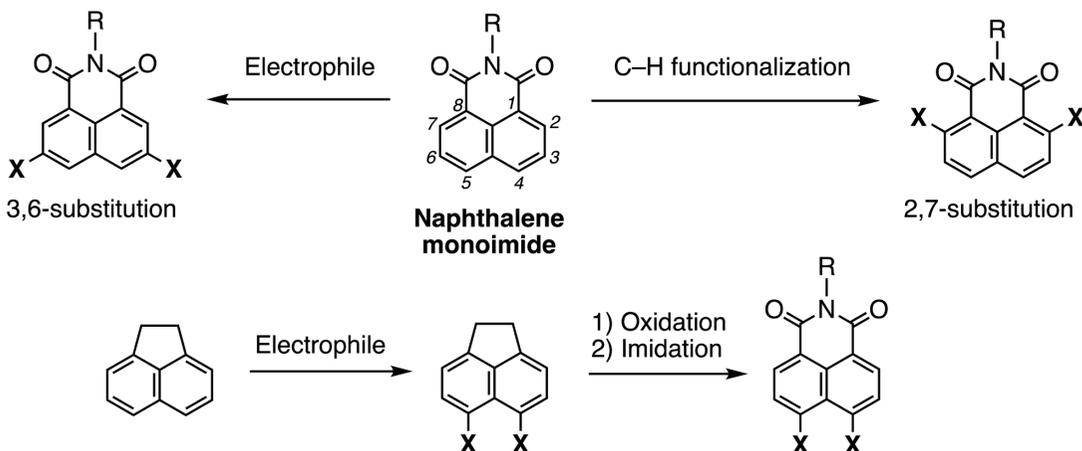


図1. ナフタレンモノイミドに対する周辺置換基の導入

筆者らは、新規機能性 $\pi$ 共役分子を創出するためのモチーフとしてナフタレンモノイミドに注目した。ナフタレンモノイミドを用いる利点は3つある。1つ目は多彩な周辺官能基化によって簡便に $\pi$ 共役系が拡張できる点である(図1)。例えば、芳香族求電子置換反応を施せば3,6位を選択的に修飾できる。カルボニル基を配向基とした触媒的直接的C-H官能基化反応を行えば2,7位を修飾できる<sup>1</sup>。さらにナフタレンモノイミドの前駆体としてアセナフテンを用いれば、求電子置換反応とそれに続くイミド化によって4,5位への官能基導入が可能である。2つ目は、イミド基に由来した高い電子受容性である。ペリレンビスイミドをはじめとする $\pi$ 拡張ナフタレンモノイミド類縁体は固体中で優れた電子輸送特性を示す<sup>2</sup>。また、ナフタレンモノイミドの周辺に電子供与基を導入したドナー-アクセプター型色素は周囲の極性に依存した光吸収・発光特性を示すため、バイオイメージング分野での利用が期待される<sup>3</sup>。3つ目は、イミド上の置換基を変化させることで凝集状態における分子配列を緻密に制御できる点である。この特徴は高性能な有機半導体分子の開発や機能性超分子複合体の精密設計を達成する上で頻繁に活用される<sup>4</sup>。

これらの背景をもとに筆者らは、ビルディングブロックとしてナフタレンモノイミドを採用し、これに独自の分子設計指針を適用することで新規機能性 $\pi$ 共役分子の創出を目指した。本寄稿論文では2つの異なる戦略に基づき新規分子を開発した例を紹介する(図2)。1つ目は、ナフタレンモノイミドの官能基化が容易である点を利用して、2分子のナフタレンモノイミドを典型元素で架橋した後に $\pi$ 共役系を縮環させる手法である。これにより、代表的な機能性 $\pi$ 共役分子であるペリレンビスイミドの骨格内部に元素が挿入された非平面 $\pi$ 共役分子を創出した。2つ目では、ナフタレンモノイミドの高い電子受容性に注目し、電気陰性なイミン型窒素原子を導入しながら $\pi$ 拡張を行った。これによって、イミド基とイミン型窒素の両方が導入された極めて電子受容性に優れた $\pi$ 共役分子を創出した。

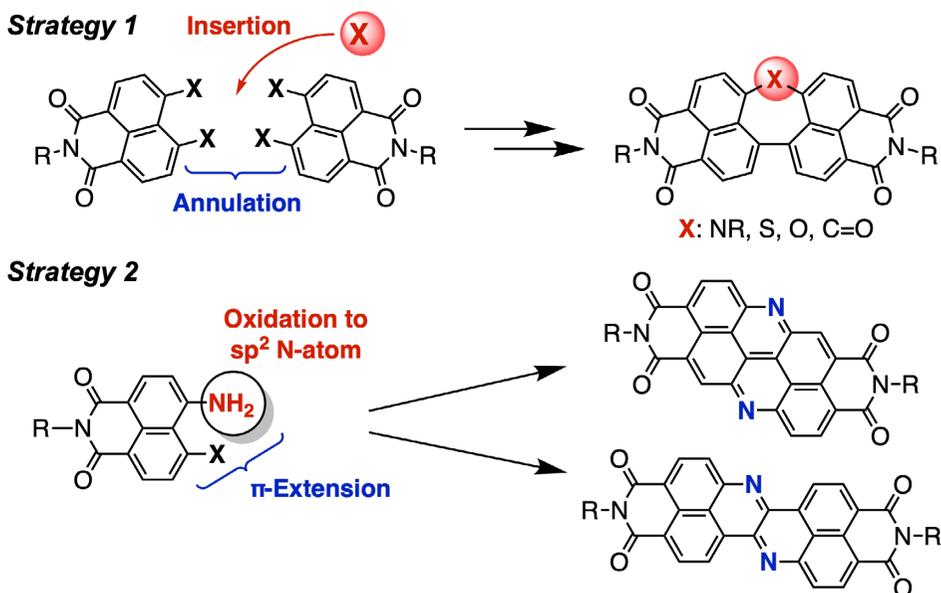


図2. ナフタレンモノイミドをビルディングブロックとする我々の分子設計戦略

## 2. 元素挿入型ペリレンビスイミドの開発

ペリレンビスイミドは剛直な平面構造をもつ $\pi$ 共役分子である。ペリレンビスイミドは優れた光吸収・発光特性と高い電子受容性を示す。しかし、ペリレンビスイミドの平面かつ電子受容性の高い $\pi$ 共役系は分子間の相互作用を高めるため、有機溶媒に対する溶解性の低下を招く。一方、ベイエリアと呼ばれる周辺部位にかさ高い置換基が導入されたペリレンビスイミドは非平面構造を示し、柔軟な構造変化や優れた溶解性といった特徴を示す<sup>5-8</sup>。このような非平面ペリレンビスイミドは、溶液塗布可能なn型有機半導体や有機太陽電池の非フラレン型電子輸送材料への応用が期待される。これに対し筆者らは周辺修飾とは異なる分子設計指針として「骨格内部への元素の挿入」という独自視点を提案し、この指針に基づき新規非平面ペリレンビスイミド類縁体を設計した。本章では、窒素、硫黄、酸素および炭素を挿入したペリレンビスイミドの合成と機能を紹介する。

### 2-1. 窒素原子の挿入-窒素を起点とする構造制御の実現

高い電子受容性をもつペリレンビスイミドに対して電子豊富なアミン型窒素を置換させると分子内に電荷移動 (Charge Transfer, CT) 性が発現する。CT性をもつ分子は光励起状態において大きな構造変化を示したり、外部電場に対する応答性を示したりするため、外部刺激応答性の機能性分子として有望である<sup>9</sup>。また、NH基は水素結合ドナーとして作用する。これまでにペリレンビスイミドのベイ領域にアミノ基を導入した例が報告されている。この分子は窒素原子上の置換基により凝集状態を制御することが可能である。また、有機太陽電池における電子輸送材料としての応用についても研究されている<sup>10,11</sup>。そこで筆者らは窒素原子を骨格内部に挿入したペリレンビスイミドを設計した<sup>12</sup>。

図3aに窒素挿入型ペリレンビスイミドの合成を示す。プロモヨードナフタレンモノイミド**1**に2-チオフェンカルボン酸銅(I)を作用させ、ホモカップリングにより前駆体**2**を得た。前駆体**2**に対してパラジウム触媒を用いたBuchwald-Hartwigアミノ化反応を施し、オクチルアミン挿入体**3a**およびアニリン挿入体**3b**を合成した。また、NH挿入体**3d**を*p*-メキシアニリン挿入体**3c**のトリフルオロ酢酸を用いた脱保護反応により合成した。

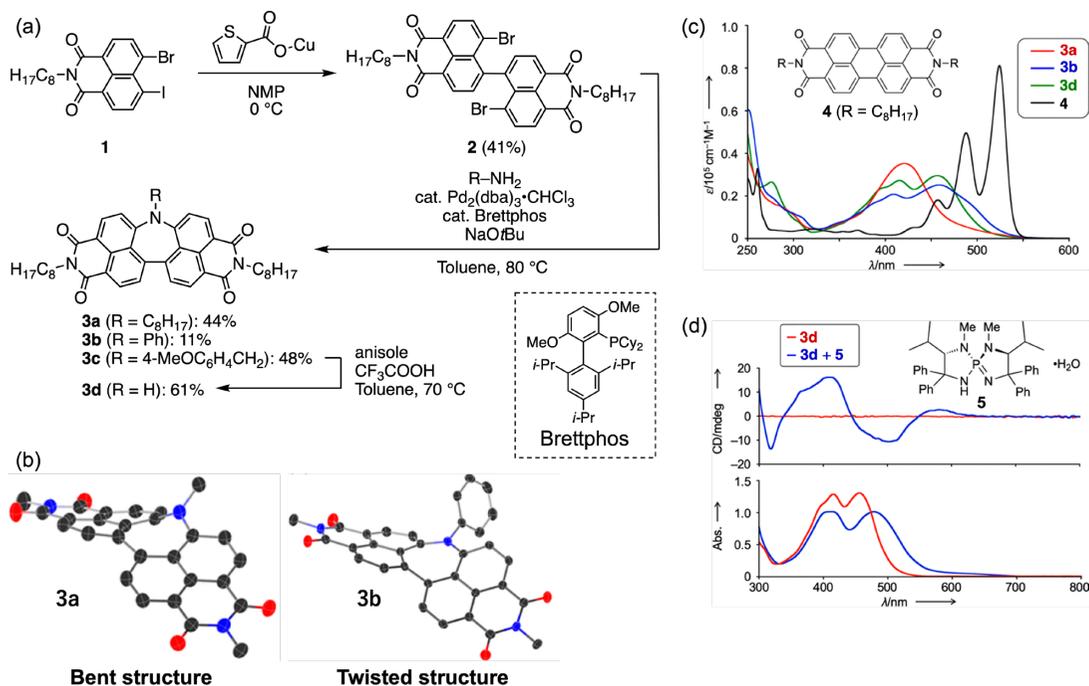


図3. (a) 窒素挿入型ペリレンビスイミドの合成;(b) オクチル挿入体**3a**およびアニリン挿入体**3b**の結晶構造(窒素上のアルキル基の一部を省略);(c) ペリレンビスイミドと窒素原子挿入型ペリレンビスイミドの吸収スペクトル;(d) 光学活性な水素結合アクセプター**5**を用いたNH挿入体**3d**のキラリティー制御

X線結晶構造解析の結果から、オクチルアミン挿入体**3a**とアニリン挿入体**3b**はそれぞれ異なる非平面構造を示すことがわかった(図3b)。**3a**は非対称に折れ曲がった構造をとる一方、**3b**はねじれ型構造を示した。両者の構造の違いは吸収スペクトルにも反映され、オクチルアミン挿入体**3a**の方がアニリン挿入体**3b**よりも長波長領域に吸収極大を示した(図3c)。

興味深いことに、窒素挿入型ペリレンビスイミドに電場や水素結合アクセプターといった外部刺激を加えるとその構造を制御できることがわかった。オクチルアミン挿入体**3a**はその折れ曲がり構造に由来して2つのナフタレンイミド部位が非対称となるため、分子全体として双極子モーメントをもつ。この分子に対して交流電場を印加したところ、折れ曲がり構造の構造変化が電場によって誘起された。また、NH挿入体**3d**に対して、トルエン中、名古屋大学の井先生と浦口先生(現在、北海道大学)らによって開発されたキラルイミノホスホラン**5**<sup>13</sup>を水素結合アクセプターとして作用させたところ、CDスペクトルにおいて正のコットン効果が観測された(図3d)。この結果は、NH挿入体**3d**とキラルイミノホスホランが溶液中で水素結合した結果、NH挿入体**3d**のねじれの向きが片方のキラリティーに偏ったためだと解釈できる。

また、筆者らは上記の研究の過程で、窒素で架橋されたナフタレンモノイミド二量体**8**も合成した。その結果、この分子が凝集誘起発光(aggregation-induced emission, AIE)を示すことを見いだした(図4)<sup>14</sup>。AIE発現の鍵は、ねじれ型分子内電荷移動(twisted intramolecular charge transfer, TICT)による無輻射失活が固体中で抑制されたためだと解釈できる。加えて、化合物**8**のカルボニル基のオルト位をさらに修飾することで発光波長を制御し、赤色光領域でのAIEを達成している。さらに最近では、化合物**8**の光励起によって対称性を破る電荷移動(symmetry-breaking charge transfer)が進行することを共同研究者であるXia先生らが明らかにした<sup>15</sup>。

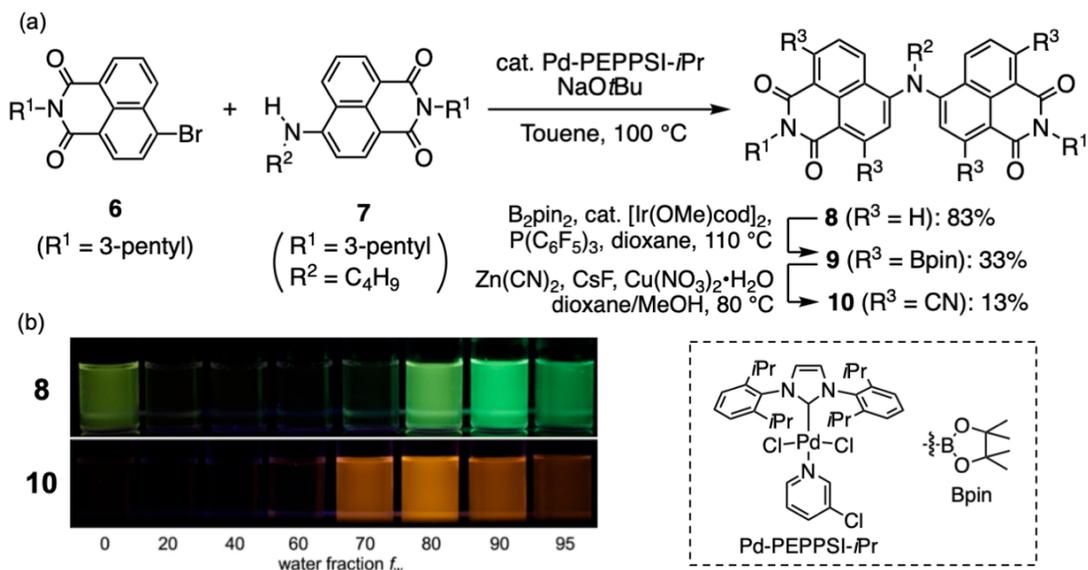


図4. (a) 窒素で架橋されたナフタレンモノイミド二量体の合成; (b) THFと水の混同溶液中における発光挙動

## 2-2. 硫黄原子の挿入-硫黄脱離反応を利用とした可溶性前駆体への応用-

含硫黄有機化合物は、光照射や加熱により硫黄脱離反応を起こすことがある。例えばチエピンは熱による電子環状反応とそれに続く分子間衝突によってベンゼンを与える<sup>16,17</sup>。また、スルホキジドで架橋されたアントラセン二量体に光を照射すると9,9'-ビアントラセンが生成する(図5)<sup>18</sup>。本研究で筆者らは硫黄挿入型ペリレンビスイミドが硫黄脱離反応を示し、ペリレンビスイミドを与えることを見いだした<sup>19</sup>。この反応性を活かし、従来では真空蒸着によって成膜されるペリレンビスイミドのn型半導体薄膜を溶液プロセスによって作製する技術を開発した。

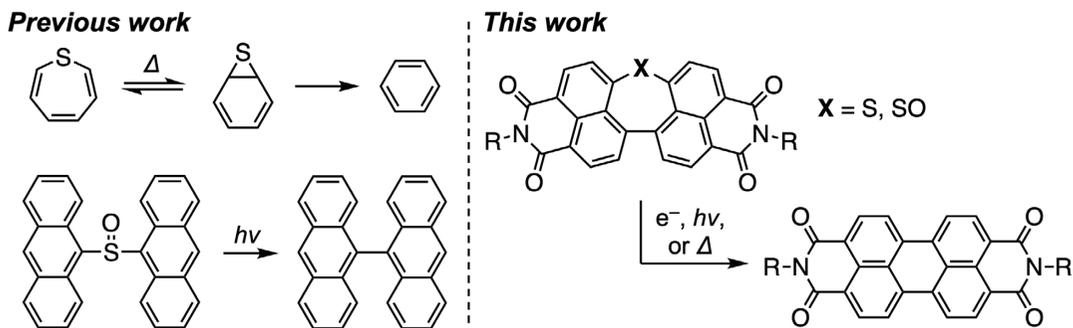


図5. 含硫黄化合物の硫黄脱離反応

図6aに硫黄挿入型ペリレンビスイミドの合成を示す。5,5'位で架橋された4,4'-ジプロモノナフタレンモノイミド $\text{2}$ に対して硫化ナトリウムを作用させたところ、硫黄原子挿入体 $\text{11}$ が得られた。このスルフィド挿入体 $\text{10}$ をmCPBAにより酸化し、スルホキジド挿入体 $\text{12}$ を合成した。また、タングステン酸を触媒として用いた酸化反応<sup>20</sup>

によって、スルホン挿入体**13**を合成した。なお、硫黄挿入型ペリレンビスイミドをグラムスケールで与える合成経路も開発している。この経路では最終工程でイミド化を行うため、イミド置換基の異なる類縁体を効率的に合成することができる<sup>21</sup>。

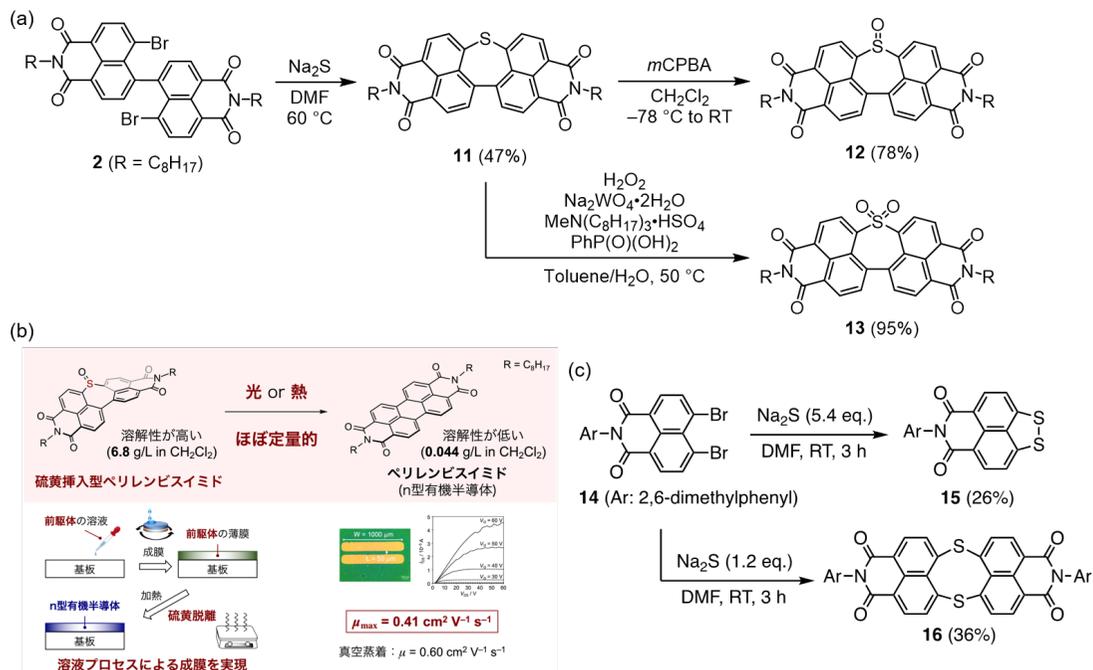


図6. (a) 硫黄挿入型ペリレンビスイミドの合成; (b) 硫黄挿入型ペリレンビスイミドを可溶性前駆体として用いた半導体薄膜の作製; (c) 2つの硫黄が挿入されたペリレンビスイミドの合成

X線結晶構造解析の結果から、硫黄挿入型ペリレンビスイミドは折れ曲がり型の非平面構造を有することが明らかとなった。また、硫黄挿入型ペリレンビスイミドは種々の有機溶媒に優れた溶解性を示した。例えば、ジクロロメタン中での溶解度は、スルフィド、スルホキド、およびスルホン挿入体において、それぞれ2.9 g/L、0.51 g/L、および5.4 g/Lであった。これらの値はペリレンビスイミドの溶解度 (0.0033 g/L)よりも150–1700倍高い。この結果は構造の対称性の低下と非平面化に由来するものと考えられる。さらに、硫黄挿入型ペリレンビスイミドに対して照射、加熱ならびに電子注入を行ったところ、硫黄脱離反応が定量的に進行してペリレンビスイミドを与えることがわかった。最終的には、有機溶媒に対する高い溶解性と刺激応答性を活かし、硫黄挿入型ペリレンビスイミドを可溶性前駆体として用いた有機電界効果トランジスタ素子の作製を奈良先端科学技術大学院大学(当時)の山田先生・松尾先生と共同で実施した(図6b)。具体的には、スピコートにてシリコン基板上に硫黄挿入型ペリレンビスイミドを塗布し、その後基板を加熱することでペリレンビスイミドの薄膜へと誘導した。電荷輸送能を評価したところ、素子はn型半導体として機能し、その電子移動度の最大値は $\mu_e = 0.41 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。この値は蒸着プロセスで作製したペリレンビスイミドの移動度 $\mu_e = 0.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と同程度である。これにより従来では真空蒸着法でしか作製できなかったペリレンビスイミドの半導体薄膜を溶液プロセスによって成膜することが可能となった。

また、上記の研究に加えて2つの硫黄が挿入されたペリレンビスイミド類縁体**16**も合成している(図6c)<sup>22</sup>。この分子はV字型に大きく折れ曲がった構造をもつことがX線結晶構造解析によって明らかになった。このV字型構造の反転は遅く、反転に要する活性化エンタルピーは $30 \text{ kcal mol}^{-1}$ と見積もられている。さらに、化合

物**16**を合成する過程で得られたジスルフィド架橋ナフタレンモノイミド**15**に関して、硫黄-硫黄結合の伸縮によって内部転換が加速され、励起状態が速やかに失活することがXia先生らの分光測定により明らかとなった<sup>23</sup>。

### 2-3. 酸素原子の挿入-室温での炭素-酸素結合の切断-

酸素挿入型ペリレンビスイミドの合成を図7に示す。5,5'位で架橋された4,4'-ジクロロ-ナフタレンジカルボン酸無水物**17**に対して、各種アミンを作用させてイミド化体**18**を得た。その後、塩基性条件下で $\alpha$ -ベンズアルドキシムと反応させ<sup>24</sup>、目的とする酸素挿入型ペリレンビスイミド**19**を合成した<sup>25</sup>。興味深いことに、酸素挿入型ペリレンビスイミド**19**に対してデカメチルコバルトセンを作用させ電子注入を行ったところ、酸素脱離反応が進行し、ペリレンビスイミドのラジカルアニオン**20<sup>-</sup>**が得られた。これをクロラニルで酸化したところペリレンビスイミド**20**が収率63%で得られた。酸素-炭素結合の結合エネルギーは大きく、酸素原子のルイス塩基性は低いため、酸素-炭素結合の切断は一般的には容易ではない。実際、酸素-炭素結合の切断を伴う脱酸素原子反応は報告例が限られている<sup>26,27</sup>。したがって、本研究で得られた知見は、酸素-炭素結合を変換する新たな手法の開発の一助になることが期待される。

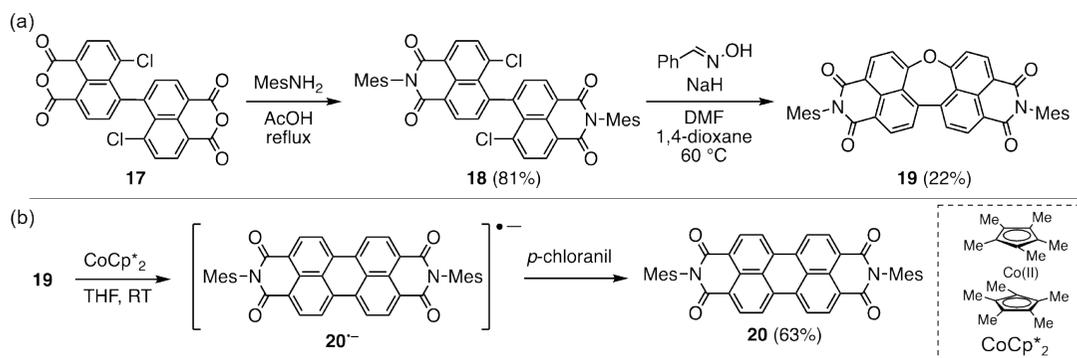


図7. (a) 酸素挿入型ペリレンビスイミドの合成; (b) 酸素挿入型ペリレンビスイミドの電子注入による酸素脱離反応

### 2-4. 炭素原子の挿入-光物性の変調と結合形成点の導入-

炭素挿入型ペリレンビスイミドの合成を図8に示す。5,6-ジプロモアセナフテン**21**に対して $n$ -ブチルリチウムを用いたハロゲン-リチウム交換反応を行った後、5,6-プロモホルミルアセナフテン**22**に対して求核攻撃させ、架橋体**23**を合成した。その後二クロム酸ナトリウムを用いた酸化反応によって全てのベンジル位を酸化したのち、2,4,6-トリメチルアニリンを作用させカルボニル基で架橋されたナフタレンモノイミド二量体**24**を合成した。最後に、Ni(cod)<sub>2</sub>を用いた分子内山本カップリングによりカルボニル挿入型ペリレンビスイミド**25**を合成した<sup>28</sup>。またカルボニル基を還元した後、トリエチルシランとトリフルオロメタンスルホン酸を作用させ、メチレン挿入型ペリレンビスイミド**27**を合成した。

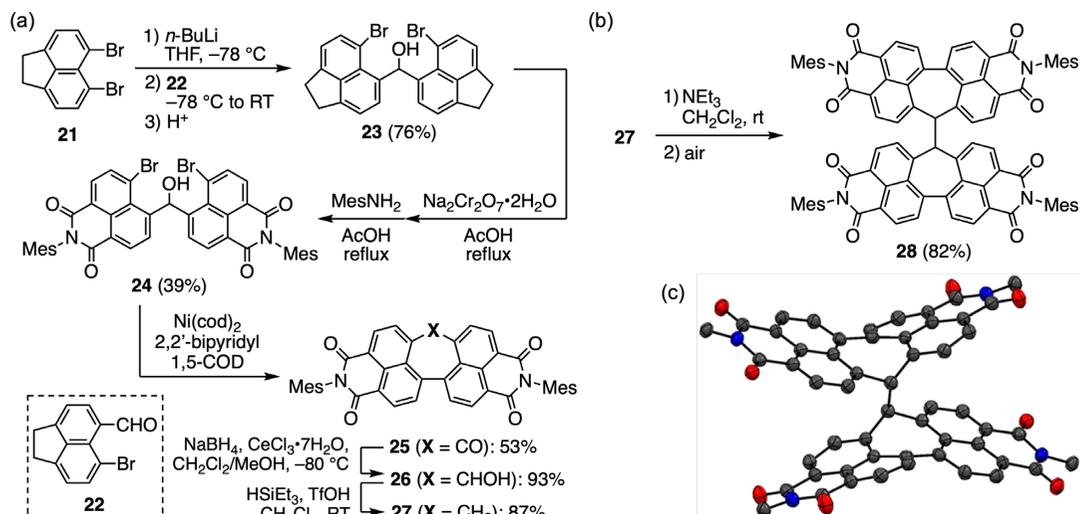


図8. (a) 炭素挿入型ペリレンビスイミドの合成;(b) メチレン挿入体の反応性;(c) 二量体の結晶構造

X線結晶構造解析の結果から、カルボニルおよびメチレン挿入ペリレンビスイミドはいずれも非平面構造を有することがわかった。それぞれのジクロロメタン中における発光を調べたところ、メチレン挿入体**27**は量子収率31%で蛍光を示した一方、カルボニル挿入体**25**はほとんど蛍光を示さず、その量子収率は0.8%であった。過渡吸収スペクトル測定の結果から、カルボニル挿入体**25**では三重項励起状態が生成することが示唆された。興味深いことに、大気下でメチレン挿入体**27**に対して塩基を作用させたところ、メチレン部位どうして二量化した化合物**28**が得られた。さらに、この二量体はダイレックス反応と呼ばれる酸化-還元反応による可逆的な結合形成反応を示すことがわかった。

### 3. イミン型窒素を組み込んだ拡張 $\pi$ 共役系の創製

高い電子受容性をもつ $\pi$ 共役分子はn型半導体としての利用が期待される。電子受容性を向上させる分子設計指針としては主に2つある。1つは電子求引基を $\pi$ 共役系に導入することである。前章で述べたペリレンビスイミドはその代表例である。もう1つは $\text{sp}^2$ 炭素原子よりも電気陰性度の大きな $\text{sp}^2$ 窒素原子を $\pi$ 共役系に導入することである。例えば、p型半導体材料であるペンタセンに対してイミン型窒素原子を導入した化合物はn型半導体特性を示す<sup>29</sup>。しかし、この2つの分子設計はそれぞれ独立に適用されることが多く、1つの分子に同時に適用した例は比較的少ない(図9)<sup>30,31</sup>。このような分子群は極めて高い電子受容性を示し、大気中で安定なn型有機半導体として機能すると期待されることから、実用的なn型有機半導体として有望である。そこで我々は、アンタントレンおよびゼトレンというナノグラフェンに対してこの指針を適用した。

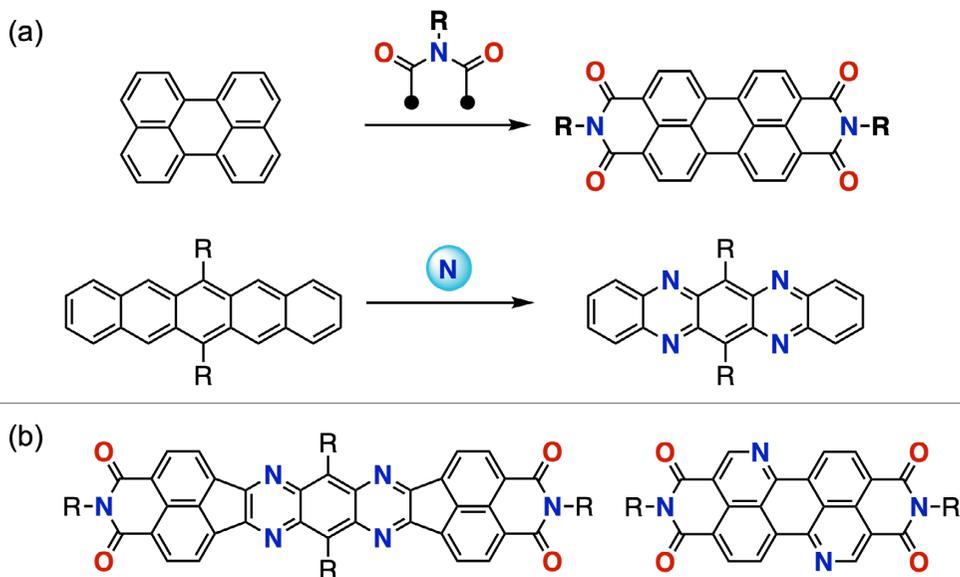


図9. 高い電子受容性を示す $\pi$ 共役分子の設計 (a) イミド基もしくはイミン型窒素の導入; (b) イミド基とイミン型窒素の同時導入

### 3-1. アクリジノアクリジンビスイミド-優れたn型半導体材料としての利用-

アントラントレンはジグザクエッジ構造をもつナノグラフェンの一つである<sup>32</sup>。アントラントレンは広い $\pi$ 共役系をもつことから、優れた光吸収特性や電荷輸送特性を示す。実際に有機太陽電池における正孔輸送材料として研究されている<sup>33</sup>。このことは、アントラントレンが有機電子材料の構成要素として魅力的な研究対象であることを表している。そこで、我々はアントラントレンにイミド基とイミン型窒素がそれぞれ2つ導入されたものに相当するアクリジノアクリジンビスイミド (AABI)を新たに設計した<sup>34</sup>。

AABIの合成スキームを図10に示す。アミノプロモナフタレンモノイミド**29**にニッケル触媒を用いたホモカップリングを施し、二量体**30**を合成した。その後 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 存在下、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン (DDQ)を用いた酸化反応によって、目的とするアクリジノアクリジンビスイミド**31**を合成した。電気化学測定を行ったところ、アクリジノアクリジンビスイミドはフェロセン基準で $-0.72$  Vに第一還元電位を示した。またX線結晶構造解析の結果から、イミド上にアルキル基を持つ化合物では、ブリックワーク型の密な充填構造が確認された。真空蒸着法を用いて有機電界効果トランジスタ素子を作製したところ、イミド上にフェネチル基をもつ化合物**31c**において、電子移動度の最大値は $\mu_e = 0.34 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。さらに、単結晶を用いた有機電界効果トランジスタ素子を作成したところ、電子移動度は $\mu_e = 0.90 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と非常に高い値を示した。この結果は、イミド基をイミン型窒素の同時導入という手法が優れたn型有機半導体分子の設計に有用であることを示している。

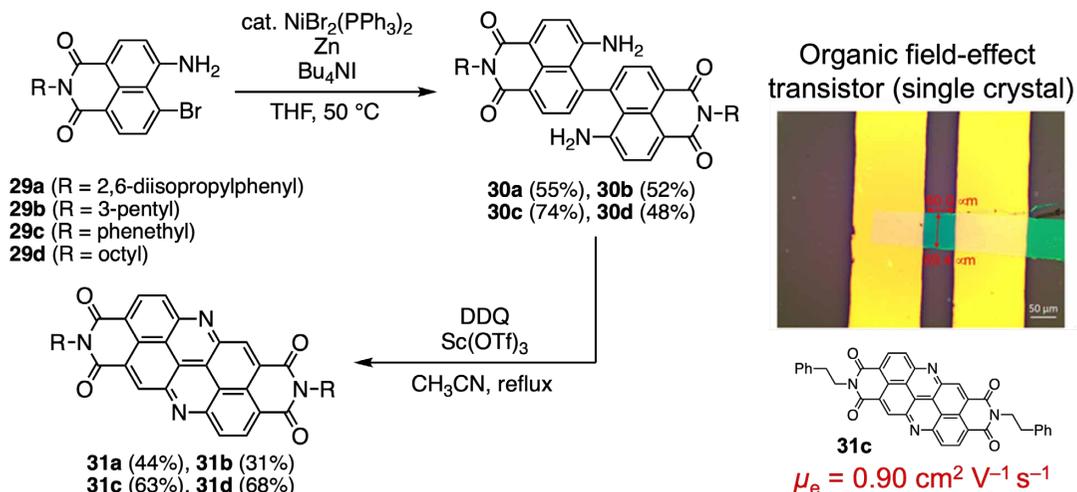


図10. アクリジノアクリジンビスイミドの合成と単結晶有機電界効果トランジスタ素子

### 3-2. ジアザゼトレンビスイミド-安定ジアニオンの単離-

ゼトレンの還元電位はフェロセン基準で $-1.76 \text{ V}$ であり<sup>35</sup>、前節のモチーフ分子であるアンタントレン( $-2.11 \text{ V}$ )よりもさらに還元されやすい<sup>32</sup>。そこで、ゼトレンにイミド基とイミン型窒素原子を同時導入することで、極めて高い電子受容性をもつ化合物が創出できるのではないかと考えた<sup>32</sup>。

合成スキームを図11に示す。アミノプロモナフタレンモノイミド**29**に対して、右田-小杉-Stilleクロスカップリング反応を行い、アルキン架橋体を合成した。その後、パラジウム触媒を用いた分子内ヒドロアミノ化反応によってエナミン体を合成した。最後に、ビス(トリフルオロアセトキシ)ヨードベンゼンを用いた酸化反応によって目的とするジアザゼトレンビスイミド**34**を合成した。興味深いことに、酸化剤としてDDQを用いたところ、ジアザゼトレンビスイミド**34**のみならず、その二量体**35**までもが得られた。それぞれの構造は単結晶X線構造解析によって確認した。電気化学測定の結果から、単量体の第一還元電位は $-0.49 \text{ V}$ 、二量体では $-0.36 \text{ V}$ であり、非常に高い電子受容性をもつことがわかった。この高い電子受容性に着目し、コバルトセンを用いた二電子還元反応を行った。その結果、ジアニオン**36**の単離に成功した。ジアニオン**36**は大気下で取り扱えるほど高い安定性を示した。次にジアザゼトレンビスイミド**34**に対してビス(*N,N'*-トリメチルシリル)ジヒドロピラジンを作用させたところ、イミン型窒素がアミン型窒素へと還元されたジヒドロ体**37**が得られた。注目すべき点として、ジアザゼトレンビスイミド**34**はL-アスコルビン酸を用いてもジヒドロ体**37**へと還元することが可能であった。また、ジヒドロ体**37**とジアニオン**36**は酸塩基反応によって可逆に変換可能であった。最後にジアザゼトレンビスイミド**34b**を用いて有機電界効果トランジスタ素子を作成し、電子移動度の評価を行った。求められた電子移動度の最大値は真空中で $\mu_e = 6.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であったのに対し、大気下で $\mu_e = 5.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ とほとんど変化がなかった。これはジアザゼトレンビスイミドの電子受容性が極めて高く、対応する還元種が安定であるためだと解釈できる。

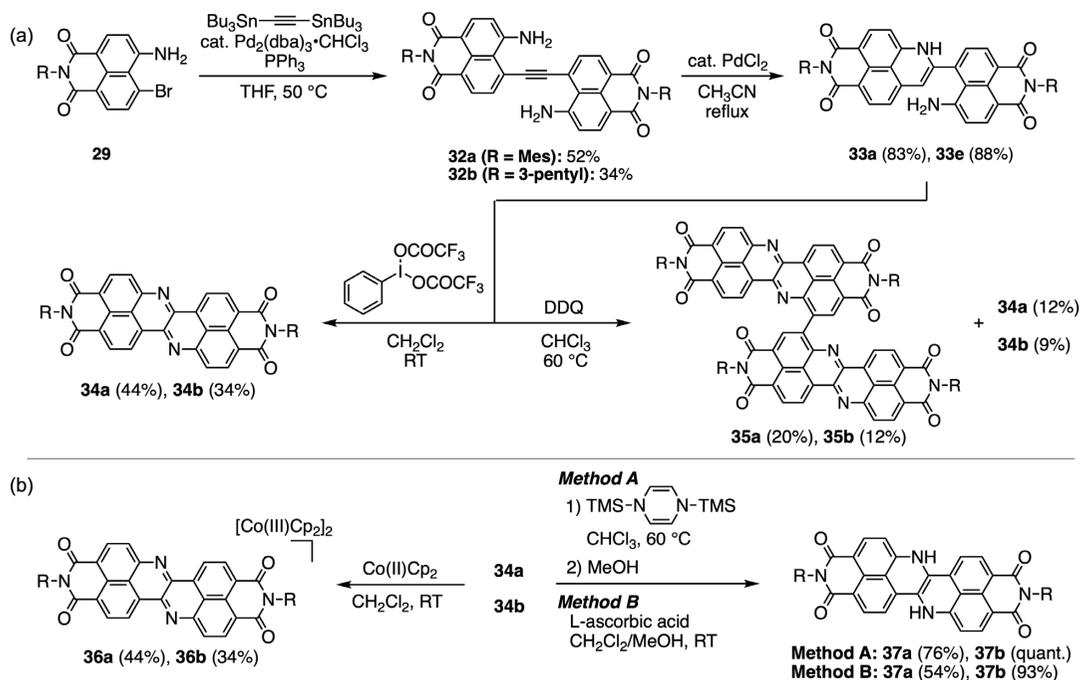


図11. (a) ジアザゼレンビスイミドおよびその二量体の合成;(b) ジアザゼレンビスイミドの還元反応

## おわりに

本寄稿論文では、ナフタレンモノイミドをビルディングブロックとした新規機能性 $\pi$ 共役分子の創出に関する筆者らの研究成果について紹介した。第2章では代表的な機能性 $\pi$ 共役分子であるペリレンビスイミドに着目し、内部に窒素、硫黄、炭素および酸素が挿入された化合物を合成した。得られた化合物は内部に含まれる七員環に由来する非平面性と元素固有の特性が協調した結果、興味深い物性を示した。特に、硫黄挿入型ペリレンビスイミドに関しては、その硫黄脱離反応を活かすことで真空蒸着を用いることなく溶液プロセスによってn型有機半導体薄膜を成膜することが可能となった。第3章ではイミド基とイミン型窒素の両方を導入したアントラントレンとゼレンの類縁体をそれぞれ合成し、その高い電子受容性に基づく機能開拓を行った。その結果、イミド基とイミン型窒素の同時導入という設計指針は、大気安定性に優れた高性能n型有機半導体の創出に有効であることがわかった。

## 謝辞

本稿で記載した研究のうち元素挿入型ペリレンビスイミドの開発には早川咲穂氏、小田島舞氏および田中勇輝氏の3名の学生が実験を行いました。有機電界効果トランジスタの作製では京都大学(当時、奈良先端科学技術大学院大学)の山田容子教授と松尾恭平助教に、時間分解マイクロ波伝導度測定では京都大学の関修平教授に、誘電率測定では東北大学の芥川智行教授と川崎渉博士に、キラルイミノホスホランの提供では名古屋大学の井貴史教授と北海道大学の浦口大輔教授(当時、名古屋大学准教授)に、時間分解分光測定では北京郵電大学のAndong Xia教授および延世大学のDongho Kim教授にお力添えを

賜りました。本稿で記載した研究は、科研費・若手研究、科研費・学術変革領域(A)「高密度共役の科学」、立松財団、池谷科学技術財団、村田学術振興財団、戸部眞紀財団、マツダ財団、カシオ科学振興財団、ENEOS東燃ゼネラル研究奨励・奨学会、東京化成化学振興財団ならびに中部電気利用基礎研究振興財団の支援を受けて行われたものです。この場を借りて上記の関係者ならびに関係機関に深く感謝いたします。

## 参考文献

- 1) A. I. Wright, B. M. Kariuki, Y.-L. Wu, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 2021, 4647.
- 2) Z. Liu, G. Zhang, Z. Cai, X. Chen, H. Luo, Y. Li, J. Wang, D. Zhang, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 6965.
- 3) H.-Q. Dong, T.-B. Wei, X.-Q. Ma, Q.-Y. Yang, Y.-F. Zhang, Y.-J. Sun, B.-B. Shi, H. Yao, Y.-M. Zhang, Q. Lin, *J. Mater. Chem. C* **2020**, 8, 13501.
- 4) Q. Lin, X.-W. Guan, S.-S. Song, H. Fan, H. Yao, Y.-M. Zhang, T.-B. Wei, *Polym. Chem.* **2019**, 10, 253.
- 5) F. Würthner, *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78, 2341.
- 6) H. Qian, Z. Wang, W. Yue, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10664.
- 7) H. Qian, F. Negri, C. Wang, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17970.
- 8) W. Jiang, L. Ye, X. Li, C. Xiao, F. Tan, W. Zhao, J. Hou, Z. Wang, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 1024.
- 9) M. Hirai, N. Tanaka, M. Sakai, S. Yamaguchi, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 8291.
- 10) H. Langhals, S. Kirner, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2000, 365.
- 11) A. D. Hendsbee, J.-P. Sun, W. K. Law, H. Yan, I. G. Hill, D. M. Spasyuk, G. C. Welch, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 7098.
- 12) S. Hayakawa, A. Kawasaki, Y. Hong, D. Uraguchi, T. Ooi, D. Kim, T. Akutagawa, N. Fukui, H. Shinokubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 19807.
- 13) D. Uraguchi, Y. Ueki, T. Ooi, *Science* **2009**, 326, 120.
- 14) K. Tajima, N. Fukui, H. Shinokubo, *Org. Lett.* **2019**, 21, 9516.
- 15) X. Niu, K. Tajima, J. Kong, M. Tao, N. Fukui, Z. Kuang, H. Shinokubo, A. Xia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, 24, 14007.
- 16) J. M. Hoffman Jr., R. H. Schlessinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5263.
- 17) R. Gleiter, G. Krennrich, D. Cremer, K. Yamamoto, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6874.
- 18) P. R. Christensen, B. O. Patrick, E. Caron, M. O. Wolf, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 12946.
- 19) S. Hayakawa, K. Matsuo, H. Yamada, N. Fukui, H. Shinokubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 11663.
- 20) K. Sato, M. Hyodo, M. Aoki, X.-Q. Zheng, R. Noyori, *Tetrahedron* **2001**, 57, 2469.
- 21) Y. Tanaka, K. Matsuo, H. Yamada, N. Fukui, H. Shinokubo, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200770.
- 22) Y. Tanaka, K. Tajima, N. Fukui, H. Shinokubo, *Asian J. Org. Chem.* **2021**, 10, 541.
- 23) Z. Wang, R. Jing, Y. Li, D. Song, Y. Wan, N. Fukui, H. Shinokubo, Z. Kuang, A. Xia, *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, 14, 8485.
- 24) A. Nishiyama, M. Fukuda, S. Mori, K. Furukawa, H. Fliegl, H. Furuta, S. Shimizu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, 57, 9728.
- 25) M. Odajima, N. Fukui, H. Shinokubo, *Org. Lett.* **2023**, 25, 282.
- 26) H. Xu, B. Yu, H. Zhang, Y. Zhao, Z. Yang, J. Xu, B. Han, Z. Liu, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 12212.
- 27) N. Haga, H. Takayanagi, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 735.
- 28) T. Yamamoto, S. Wakabayashi, K. Osakada, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 428, 223.
- 29) Q. Miao, *Synlett* **2012**, 23, 326.
- 30) H. Li, F. S. Kim, G. Ren, E. C. Hollenbeck, S. Subramanian, S. A. Jenekhe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5513.
- 31) T. Okamoto, S. Kumagai, E. Fukuzaki, H. Ishii, G. Watanabe, N. Niitsu, T. Annaka, M. Yamagishi, Y. Tani, H. Sugiura, T. Watanabe, S. Watanabe, J. Takeya, *Sci. Adv.* **2020**, 6, eaaz0632.
- 32) Y. Gu, X. Wu, T. Y. Gopalakrishna, H. Phan, J. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 6541.

- 33) L. Zhang, B. Walker, F. Liu, N. S. Colella, S. C. B. Mannsfeld, J. J. Watkins, T.-Q. Nguyen, A. L. Briseno, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4266.
- 34) K. Tajima, K. Matsuo, H. Yamada, S. Seki, N. Fukui, H. Shinokubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 14060.
- 35) L. Shan, Z. Liang, X. Xu, Q. Tang, Q. Miao, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3294.
- 36) K. Tajima, K. Matsuo, H. Yamada, N. Fukui, H. Shinokubo, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 635.

## 執筆者紹介

### 田島 慶太 (TAJIMA, Keita)

名古屋大学大学院工学研究科 博士後期課程

[略歴] 2021年 名古屋大学大学院工学研究科有機・高分子化学専攻博士前期課程修了、2021年 名古屋大学大学院工学研究科有機・高分子化学専攻博士後期課程、現在に至る

[主な受賞歴] 日本化学会東海支部長賞 (2021年)

[専門分野] 構造有機化学、有機合成化学

### 福井 識人 (FUKUI, Norihito)

名古屋大学大学院工学研究科 講師

[略歴] 2018年 京都大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程修了 (博士 (理学))、2018年 名古屋大学大学院工学研究科有機・高分子化学専攻助教、2021年 JSTさきがけ研究員 (兼任)、2022年 名古屋大学大学院工学研究科有機・高分子化学専攻講師、現在に至る

[主な受賞歴] 第35回井上研究奨励賞 (2018年)、日本化学会東海支部 奨励賞 (2021年)、令和3年度 赤崎賞 (2022年)、日本化学会第102春季年会 若い世代の特別講演賞 (2022年)

[専門分野] 構造有機化学、有機合成化学

[連絡先] fukui@chembio.nagoya-u.ac.jp

### 忍久保 洋 (SHINOKUBO, Hiroshi)

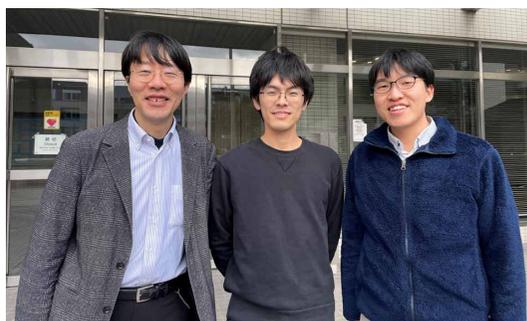
名古屋大学大学院工学研究科 教授

[略歴] 1995年 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻博士後期課程中退、1995年 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻助手、1998年 博士 (工学)、2003年 京都大学大学院理学研究科化学専攻助教、2008年 名古屋大学大学院工学研究科教授、現在に至る

[主な受賞歴] 日本化学会進歩賞 (2004年)、文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2009年)、日本学術振興会賞 (2012年)、有機合成化学協会機能材料賞 (2013年)、第34回井上學術賞 (2018年)、矢崎學術賞 (2018年)

[専門分野] 構造有機化学、有機合成化学、有機金属化学

[連絡先] hshino@chembio.nagoya-u.ac.jp



左から忍久保教授、田島様、福井講師

## 関連製品

|  |     |         |       |         |             |              |       |
|--|-----|---------|-------|---------|-------------|--------------|-------|
| Copper(I) 2-Thiophenecarboxylate (= CuTC)  | 1g  | 3,900円  | 5g    | 13,700円 | C2312       |              |       |
| Dicyclohexyl(2',4',6'-triisopropyl-3,6-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)phosphine (= BrettPhos)                  |     |         | 250mg | 9,500円  | D5664       |              |       |
| [1,3-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene](3-chloropyridyl)-palladium(II) Dichloride (= Pd-PEPPSI-iPr) | 1g  | 16,000円 | 5g    | 55,000円 | 5g 187,000円 | B6199        |       |
| Bis(pinacolato)diboron (= B <sub>2</sub> pin <sub>2</sub> )  | 1g  | 2,400円  | 5g    | 6,500円  | 25g 25,700円 | 100g 61,800円 | B1964 |
| (1,5-Cyclooctadiene)(methoxy)iridium(I) Dimer (= [Ir(OMe)cod] <sub>2</sub> )                                   |     |         | 200mg | 7,200円  | 1g          | 24,500円      | C2662 |
| Tris(pentafluorophenyl)phosphine (= P(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> )                           |     |         | 1g    | 7,300円  | 5g          | 21,400円      | T2484 |
| α-Benzaldoxime   | 25g | 6,100円  | 100g  | 16,400円 | 500g        | 50,200円      | B0011 |
| Bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0)   |     |         |       |         | 5g          | 28,400円      | B6553 |
| 2,2'-Bipyridyl   | 25g | 5,100円  | 100g  | 17,600円 | 500g        | 53,800円      | B0468 |
| Triethylsilane   |     |         | 25mL  | 5,900円  | 250mL       | 30,100円      | T0662 |
| Scandium(III) Triflate   |     |         | 1g    | 12,700円 | 5g          | 51,900円      | T1663 |
| Palladium(II) Chloride   |     |         | 1g    | 9,200円  | 5g          | 29,500円      | P1489 |
| [Bis(trifluoroacetoxy)iodo]benzene   | 5g  | 4,200円  | 25g   | 13,500円 | 100g        | 40,000円      | B1175 |