

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月6日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22350087

研究課題名（和文） 剛直立体規制による機能性 $\pi$ 共役分子の創製研究課題名（英文） Development of Multifunctional  $\pi$ -Conjugated Molecules Modulated by Rigid Spiro Structures

研究代表者

大江浩一（OHE KOUICHI）

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：90213636

研究成果の概要（和文）：

剛直構造としてスピロフルオレンを導入した複素環（フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール）を構成単位として、種々の $\pi$ 共役有機オリゴマーを合成し、それらの発光特性や電気化学特性を調査した。

スピロフルオレン構造によって、その分子中の $\pi$ 共役構造の平面性が著しく向上し、固体状態における分子間相互作用のみを抑制できることが明らかとなった（機能性保持と性能向上）。また、スピロフルオレン構造に基づくスピロ共役が発光特性に及ぼす効果についても明らかにすることができた。これにより有機溶媒に対する適度な溶解性と高いガラス転移温度を有する熱安定性に優れた $\pi$ 共役有機分子を構築することができた。

研究成果の概要（英文）：

We have developed structurally rigid spirofluorene-indenoheterocycles involving furan, thiophene, pyrrol, imidazole, and investigated their optical and electrochemical properties. Rigid spirofluorene structures can enhance planarity of  $\pi$ -conjugated substructures and thereby reduce intermolecular interaction involving  $\pi$ - $\pi$  interaction in solid state. Through this study, we disclosed that spiro-conjugation affects optical properties of these compounds. Newly developed compounds, which bear high thermodynamic stability, were applicable to near infrared dye or white-light emitting materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2011年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
2012年度	2,800,000	840,000	3,640,000
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：スピロフルオレン・インデノフラン・インデノチオフェン・インデノピロール・インデノイミダゾール・BODIPY色素・白色発光・ESIPT

## 1. 研究開始当初の背景

$\pi$  共役有機オリゴマーやポリマーは有機エレクトロニクス材料として注目されている (Wudl, F. *et al. Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2281) しかし、それらを用いたデバイス作成において解決すべき課題が存在する。例えば、薄膜状態における  $\pi$  共役オリゴマーやポリマー側鎖の分子振動によるエネルギー損失や分子間相互作用、デバイス駆動時の相転移による発光や電荷移動機能の低下が指摘されている。したがって、これらの問題点を克服する分子設計が必要となる。

## 2. 研究の目的

上述したような問題点を克服するために、 $\pi$  共役分子に剛直なスピロフルオレン構造を導入することによって、有機溶媒に対する可溶性を保ちながら、しかも  $\pi$  共役機能を損なうことなく、高いガラス転移温度 (高い熱安定性) を有する発光性有機分子の創製を目指した。本研究では、インデニル型複素環 (フラン、チオフェン、ピロロール、およびイミダゾール) に着目し、この骨格をモチーフにして様々な  $\pi$  共役分子を構築した (図 1)。

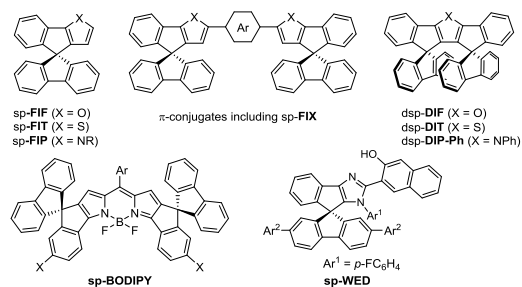


Figure 1. Constrained heterocyclic structures including spirofluorenes

## 3. 研究の方法

### 3-1. スピロフルオレンインデノ複素環の合成

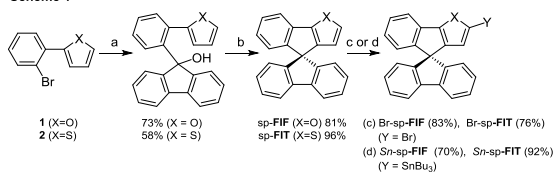
#### 3-1-1. スピロフルオレンインデノフラン (sp-FIF) およびチオフェン (sp-FIT)

2-(2-ブロモフェニル)フラン (**1**) およびチオフェン (**2**) からスピロフルオレンインデノフラン (sp-FIF) とスピロフルオレンインデノチオフェン (sp-FIT) を合成した (スキーム 1)。さらに、それらを適切なカップリング剤へと変換した。

#### 3-1-2. スピロフルオレンインデノピロロール (sp-FIP)

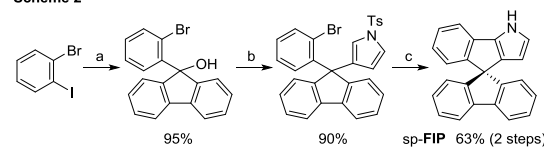
sp-FIP は、新たに開発した触媒的カップリング法により合成した (スキーム 2)。

Scheme 1



Reagents and conditions: (a)(i) Mg, rt; (ii) 9-fluorenone, rt to reflux. (b) HCl, AcOH, rt. (c) NBS, DMF, rt. (d)(i) *t*-BuLi, -78 °C; (ii) Bu<sub>3</sub>SnCl, -78 °C to rt.

Scheme 2

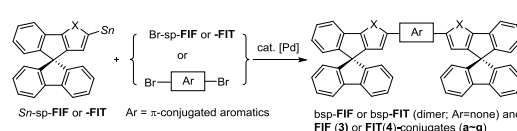


Reagents and conditions: (a)(i) *n*-BuLi; (ii) 9-fluorenone. (b) *N*-Ts-pyrrole, AlCl<sub>3</sub>. (c) (i) 3 mol% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; (ii) 10 % NaOH aq.

### 3-1-3. $\pi$ -共役の伸長

触媒的クロスカップリング反応によりスピロインデノ複素環を含む  $\pi$ -共役分子を合成した (スキーム 3、表 1)。

Scheme 3



Conditions: Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (2.5 mol%), toluene, 110 °C, 12 h.

表 1. スピロ構造  $\pi$  共役複素環化合物の合成

Ar	products (yield)
none	bsp-FIF (77%) bsp-FIT (78%)
	<b>3a</b> (33%) <b>4a</b> (65%)
	<b>3b</b> (40%) <b>4b</b> (76%)
	<b>3c</b> (53%) <b>4c</b> (68%)
	<b>3d</b> (37%) <b>4d</b> (74%)
	<b>3e</b> (39%) <b>4e</b> (82%)
	<b>3f</b> (27%) <b>4f</b> (83%)
	<b>3g</b> (88%) <b>4g</b> (85%)

## 4. 研究成果

合成した化合物の酸化電位の測定を行い電子状態に関する情報を得た (表 2)。さらに、化合物の光物性と熱安定性を調べ、熱安定性に優れた発光性の  $\pi$  共役分子であることを明らかにした (表 3 および 表 4)。

表 2. *bsp-FIF*、*bsp-FIT* および **3a-g**、**4a-g** の酸化電位

compounds	$E_{1/2, ox}$ (V) <sup>a</sup>	compounds	$E_{1/2, ox}$ (V) <sup>a</sup>
<i>bsp-FIF</i>	0.39, 0.78	<i>bsp-FIT</i>	0.50, 0.96
<b>3a</b>	0.45, 0.71	<b>4a</b>	0.59, 0.84
<b>3b</b>	0.57, 0.68	<b>4b</b>	0.68, 0.78
<b>3c</b>	0.46, 0.62	<b>4c</b>	0.57, 0.74
<b>3d</b>	0.31, 0.61	<b>4d</b>	0.41, 0.72
<b>3e</b>	0.30, 0.60	<b>4e</b>	0.34, 0.69
<b>3f</b>	0.89 <sup>b</sup> , 1.09 <sup>b</sup>	<b>4f</b>	0.82 <sup>b</sup>
<b>3g</b>	0.75 <sup>b</sup> , 0.89 <sup>b</sup>	<b>4g</b>	0.93 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> In DCM containing 0.10 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> vs. Fc/Fc<sup>+</sup> at 100 mV s<sup>-1</sup>. <sup>b</sup> Irreversible.

表 3. *bsp-FIF*、*bsp-FIT* および **3a-g**、**4a-g** の UV-vis および 蛍光スペクトル

compounds	abs <sup>a</sup>		$\phi_f^c$	compounds	abs <sup>a</sup>		PL <sup>b</sup>	$\phi_f^c$
	$\lambda_{max}$ (nm)	$\lambda_{max}$ (nm)			$\lambda_{max}$ (nm)	$\lambda_{max}$ (nm)		
<i>bsp-FIF</i>	382, 407	412, 438	0.79	<i>bsp-FIT</i>	405	444, 471	0.29	
<b>3a</b>	396, 420	429, 456	0.87	<b>4a</b>	403	441, 469	0.78	
<b>3b</b>	390	432, 459	0.89	<b>4b</b>	389	436, 462	0.83	
<b>3c</b>	401, 425	434, 462	0.89	<b>4c</b>	404	440, 468	0.84	
<b>3d</b>	426	468, 500	0.43	<b>4d</b>	434	485, 519	0.29	
<b>3e</b>	406, 432	440, 470	0.80	<b>4e</b>	425	465, 498	0.57	
<b>3f</b>	348, 369	400	0.61	<b>4f</b>	352, 382	412, 433	0.61	
<b>3g</b>	354, 370	404	0.58	<b>4g</b>	365, 379	411, 431	0.55	

<sup>a</sup>  $c = 1.00 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>  $c = 1.00 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>. Excited at the absorption maximum.

<sup>c</sup> Determined by the calibrated integrating sphere system.

表 4. *bsp-FIF*、*bsp-FIT* および **3a-g**、**4a-g** の分解温度およびガラス転移温度

compounds	$T_g$ , $T_d^a$ (°C)	compounds	$T_g$ , $T_d^a$ (°C)
<i>bsp-FIF</i>	— <sup>b</sup> , 380	<i>bsp-FIT</i>	186, — <sup>b</sup>
<b>3a</b>	— <sup>b</sup>	<b>4a</b>	201, 438
<b>3b</b>	182, 407	<b>4b</b>	209, — <sup>b</sup>
<b>3c</b>	— <sup>b</sup> , 352	<b>4c</b>	202, 398
<b>3d</b>	— <sup>b</sup> , 383	<b>4d</b>	179, 435
<b>3e</b>	181, 380	<b>4e</b>	160, — <sup>b</sup>
<b>3f</b>	— <sup>b</sup> , 414	<b>4f</b>	214, 442
<b>3g</b>	— <sup>b</sup> , 450	<b>4g</b>	— <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Decomposition temperature at 5% weight loss measured by TGA under N<sub>2</sub> atmosphere. <sup>b</sup> Not determined.

#### 4-1. スピロフルオレンインデノフラン (sp-FIF) を用いる新しい $\pi$ 共役伸長法の開発

触媒的カップリング法を改良し、フラン 2 位 C-H 結合の直接的アリール化反応により  $\pi$  共役を拡張した (スキーム 4、表 5、6)。

Scheme 4

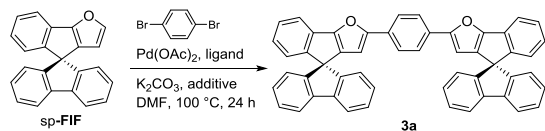


表 5. **sp-FIF** の直接的アリール化反応

entry	ligand	additive	conv.(%)	yield of <b>3a</b>
1	PPh <sub>3</sub>	none	60	39
2	PCy <sub>3</sub>	none	85	53
3	PCy <sub>3</sub>	PivOH	100	53
4	PPh <sub>3</sub>	PivOH	100	84
5	PPh <sub>3</sub>	PivOH	4	trace

Conditions: **sp-FIF** (0.2 mmol), *p*-dibromobenzene (0.1 mmol), Pd(OAc)<sub>2</sub> (5 mol%), ligand (10 mol%), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.4 mmol), additive (30 mol%), DMF (1 mL). <sup>b</sup> Based on **sp-FIF**. <sup>c</sup> PivOH (100 mol%). PivOH = Pivalic acid. Cy = cyclohexyl.

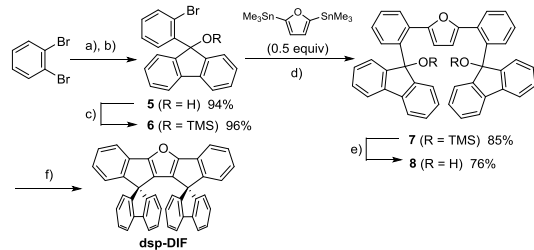
表 6. スピロインデノフラン (sp-FIF) の触媒的カップリング反応

entry	Ar	yield (%)
1		82
2		59
3		46
4		25
5		21

#### 4-2. ジスピロ化合物の開発

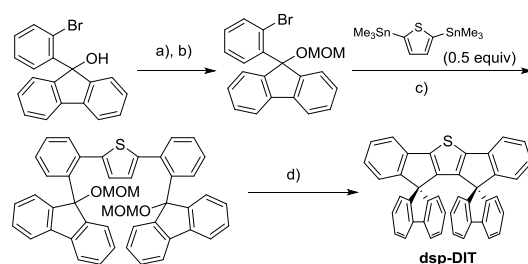
フラン、チオフェン、ピロールを含むジスピロ化合物 **dsp-DIF**、**dsp-DIT**、**dsp-DIP-Ph** を合成した (スキーム 5-7)。

Scheme 5



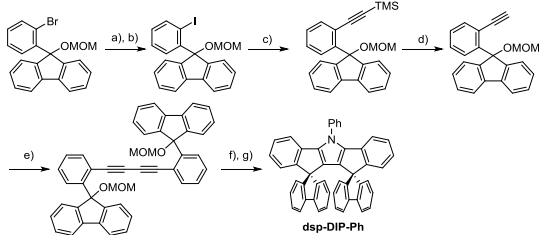
Conditions: a) *n*-BuLi, THF/Et<sub>2</sub>O (1:1), -120 °C, 1 h. b) 9-fluorenone, -120 °C, 3 h. c) TMSCl, Et<sub>3</sub>N, DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, rt, 13 h. d) 5 mol% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 1,4-dioxane, 100 °C, 12 h. e) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MeOH, 50 °C, 48 h. f) MeSO<sub>3</sub>H, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -78 °C, 1 h, 47%.

Scheme 6



Conditions: a) NaH, THF, 0 °C, 2 h. b) MOMCl, 0 °C, 3 h, 79% (2 steps). c) 5 mol% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, toluene, 110 °C, 87 h, 33%. d) 10% aq. HCl, AcOH, rt, 1 h, 46%.

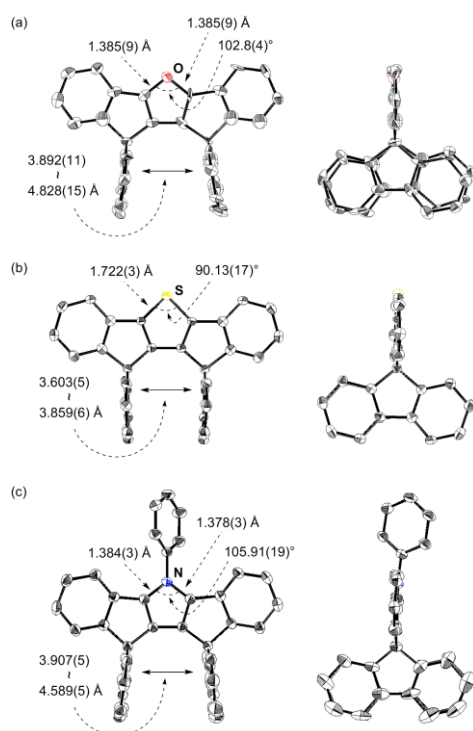
Scheme 7



Conditions: a) *n*-BuLi, THF, -78 °C, 1 h. b) I<sub>2</sub>, rt, 3 h. c) 3 mol% CuI, trimethylsilylacetylene, 1 mol% Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, *i*-PrNH<sub>2</sub>, THF, rt, 16 h, 71% (3 steps). d) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MeOH-THF (4:1), 50 °C, 12 h, 98%. e) 0.5 equiv Cu(OAc)<sub>2</sub>, 2 equiv Et<sub>3</sub>N, 1,4-dioxane, 100 °C, 13 h, 94%. f) PhNH<sub>2</sub>, 25 mol% CuCl, 150 °C, 44 h. g) 10% aq. HCl, AcOH-toluene (1:1), rt, 3 h, 22% (2 steps).

**dsp-DIF**、**-DIT**、**-DIP-Ph** の X 線結晶構造解析の結果、いずれの化合物も母体骨格はほぼ

平面構造であり、2枚のフルオレンは互いに重なる配置であった (Figure 2)。フルオレン間の距離は最短で 3.06 Å であり、フルオレン間に渡環相互作用があると予想される。

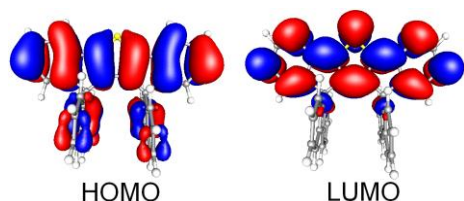


**Figure 2.** X-ray crystal structures of (a) **dsp-DIF**, (b) **dsp-DIT**, and (c) **dsp-DIP-Ph**: (left) top view and (right) side view. All solvent molecules and hydrogen atoms are omitted for clarity.

**表 7.** dsp-化合物の光化学特性 (THF)

compound	$\lambda_{\text{abs}}$ [nm]	$\epsilon_{\text{max}} [\times 10^5]$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{ex}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	$\phi^a$
<b>dsp-DIF</b>	348,	3.58	348	373,	0.39
	367			393	
<b>dsp-DIT</b>	356,	2.46	356	386,	0.32
	373			403	
<b>dsp-DIP-Ph</b>	358,	2.43	358	393,	0.37
	375			408	

<sup>a</sup> Absolute quantum yield determined by a calibrated integrating sphere system. <sup>b</sup>  $\lambda_{\text{ex}}$  350 nm. Relative quantum yield calculated using quinine sulfate in 0.1 M aq.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  as a standard.



**Figure 3.** **dsp-DIT** の分子軌道.

このことは、理論計算の結果 (図 3) から支持されている。

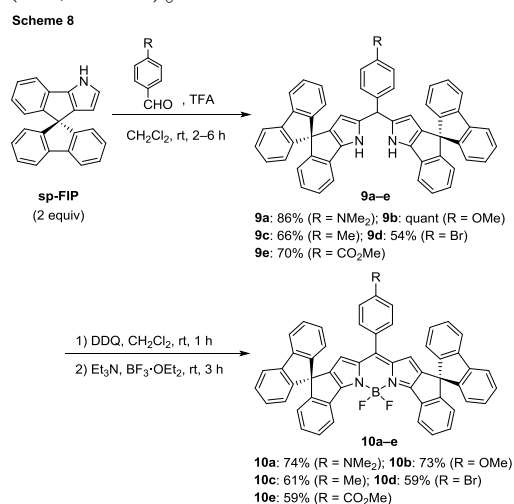
また、**dsp-DIT** は結晶中で、分子間  $\pi - \pi$

スタッキングが抑制されていた。そのため、2,5-ジフェニルチオフェン (蛍光量子収率 0.07) に比べて、固体状態における蛍光量子収率は 5 倍に増加した (表 7)。

また、熱重量分析の結果からすべての化合物が、熱安定性に優れていた。

#### 4-3. スピロフルオレンインデノピロール (sp-FIP) を用いる新奇 BODIPY の開発

**sp-FIP** を利用して、近赤外色素のジフルオロボラジピロメテン (BODIPY) を合成した (スキーム 8)。



得られた BODIPY は溶液や PMMA フィルムの状態において、強い赤色蛍光 ( $\lambda_{\text{em}} = 640-668$  nm) と高い蛍光量子収率 65-87%を示した。剛直なスピロフルオレン構造により熱運動による失活が抑制された結果である。また、R=NMe<sub>2</sub> の BODIPY は蛍光スペクトルにおいて、測定溶媒の種類 (極性の違い) により蛍光量子収率が大きく変化した ( $\Phi_{\text{F}} = 0.06$  (DMF);  $\Phi_{\text{F}} = 0.78$  (benzene))。これは、分子内光誘起電子移動による結果と考えられる。

これらの成果は、生体内における分子プローブや近赤外蛍光色素の開発に重要な知見を与える。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

① Gold-catalysed Cycloisomerisation Reactions of 2-(2-Propynyl)pyridine *N*-Oxides Leading to Indolizinones, Murai, M.; Kitabata, S.; Okamoto, K.; Ohe, K. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7622-7624, DOI: 10.1039/c2cc32628k.

② Pd- and Cu-Catalyzed One-Pot

Multicomponent Synthesis of Hetero Dimers of Heterocycles, Murata, T.; Murai, M.; Ikeda, Y.; Miki, K.; Ohe, K. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2296-2299, DOI: 10.1021/ol300718x.

③ Practical synthesis of aromatic nitriles via gallium-catalysed electrophilic cyanation of aromatic C-H bonds, Okamoto, K. Watanabe, M.; Murai, M.; Hatano, R.; Ohe, K. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3127-3129, DOI: 10.1039/c2cc18008a.

④ Near-infrared BODIPY dyes modulated with spirofluorene moieties, Kowada, T.; Yamaguchi, S.; Fujinaga, H.; Ohe, K. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 3105-3110, DOI: 10.1016/j.tet.2011.02.073.

⑤ Rhodium-Catalyzed Carbene-Transfer Reactions via Thienylcarbene Complexes Generated from Thiocarbamoyl-ene-yne Compounds, Tsuneishi, A.; Okamoto, K.; Ikeda, Y.; Murai, M.; Miki, K.; Ohe, K. *Synlett*, **2011**, 655-658, DOI: 10.1055/s-0030-1259559.

⑥ Gallium (III)-catalysed Bromocyanation of Alkynes: Regio- and Stereoselective Synthesis of  $\beta$ -Bromo- $\alpha,\beta$ -unsaturated Nitriles, Murai, M.; Hatano, R.; Kitabata, S.; Ohe, K. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2375-2377, DOI: 10.1039/c0cc04385k.

⑦ Highly Fluorescent BODIPY Dyes Modulated with Spirofluorene Moieties, Kowada, T.; Yamaguchi, S.; Ohe, K. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 296-299, DOI: 10.1021/0l902631d.

⑧ Atom-efficient Synthesis of  $\alpha$ -Alkylidene-*N*-furylimines via Catalytic Vinylcarbene-transfer Reactions to Carbonyl-ene-nitrile Compounds, Murai, M.; Yoshida, S.; Miki, K.; Ohe, K. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3366-3368, DOI: 10.1039/b924752a.

⑨ Synthesis, Structures, and Optical Properties of Heteroarene-Fused Dispiro Compounds, Kowada, T.; Kuwabara, T.; Ohe, K. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 906-913, DOI: 10.1021/jo902482n.

⑩ Synthesis of Strained Pyridine-Containing Cyclyne via Reductive Aromatization, Miki, K.; Fujita, M.; Inoue, Y.; Senda, Y.; Kowada, T.; Ohe, K. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3537-3540, DOI: 10.1021/jo1006202.

⑪ Synthesis and Characterization of Highly Fluorescent and Thermally Stable  $\pi$ -Conjugates involving Spiro[fluorene-9,4'-[4*H*]indeno[1,2-*b*]furan], Kowada, T.; Ohe, K. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, *31*, 577-581, DOI: 10.5012/bkcs.2010.31.03.577.

[学会発表] (計 23 件)

① スカンジウム触媒によるアリルシランと $\beta$ -シリルエノンとの[3+2]環化付加反応, 岡本和紘, 田村英祐, 大江浩一, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月24日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス.

② ルテニウム触媒による3,4-ジアシルオキシ-1,5-ジイン類の環化異性化による芳香環形成反応, 岡本和紘, 坂田尚紀, 三木康嗣, 大江浩一, 日本化学会第93春季年会, 2013年3月23日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス.

③ Synthesis of Twin carbon Nanorings and Their Inclusion of Fullerenes, Matsushita, T.; Miki, K.; Ohe, K., The 12<sup>th</sup> International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, 2012.11.15, Kyoto.

④ 有機金属活性種の新規発生法に基づく有機合成, 大江浩一, 第64回有機合成化学協会関東支部シンポジウム-新潟(長岡)シンポジウム, 2012年12月2日, 長岡技術科学大学(招待講演).

⑤ 不飽和炭化水素の触媒的求電子シアノ化反応, 岡本和紘, 渡部昌仁, 村井征史, 波多野諒, 大江浩一, 第2回CSJ化学フェスタ2012, 2012年10月16日, 東京工業大学蔵前会館.

⑥ Transition Metal-catalyzed Vinylnitrene Transfer Reactions Using N-Heterocycles: A Revisit, Ohe, K. The 6th Kansai-CMDS Meeting on OMCOS 2012, 2012.9.21-23, Kensington Star Hotel, Seorak Mt., Korea.

⑦ 還元的芳香環化を経るフェニレンジエチニレン含有双環状化合物の合成とフラーレンの包接, 松下 剛, 三木康嗣, 大江浩一, 第23回基礎有機化学討論会, 2012年9月20日, 京都テルサ.

⑧ Generation and Synthetic Application of Vinylnitrene Complexes, Ohe, K. French-Japanese "Kinki-Divio Symposium", 2012.7.24, Dijion, France.

⑨ Palladium-catalyzed Decarboxylative Transformation of 4*H*-Isooxazol-5-ones Leading to 1-Azabicyclo[3.1.0]hex-2-enes, Ohe, K.; Okamoto, K.; Oda, T.; Kohigashi, S., The 6th Spanish-Portuguese-Japanese Organic Chemistry Symposium, 2012.7.19-20, University of Lisbon, Lisbon, Portugal.

⑩ 白色発光を指向したスピロ型  $\pi$  共役分子の合成と物性, 藤永浩輝, 若宮淳志,

大江浩一, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月28日, 慶応義塾大学日吉・矢上キャンパス.

⑪ ガリウム触媒による芳香族化合物の求電子的シアノ化反応, 岡本和紘, 渡部昌仁, 村井征史, 波多野諒, 大江浩一, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月28日, 慶応義塾大学日吉・矢上キャンパス.

⑫ 段階的クロスカップリングを用いる環状化合物の合成とフラーレン含有眼鏡状分子への変換, 松下 剛, 三木康嗣, 大江浩一, 日本化学会第92春季年会, 2012年3月28日, 慶応義塾大学日吉・矢上キャンパス.

⑬ 段階的クロスカップリングを用いるフェニレンジエチレン含有環状化合物の合成と歪を持つ $\pi$ 共役分子への変換, 松下剛, 三木康嗣, 大江浩一, 第22回基礎有機化学討論会, 2011年9月21日, つくば国際会議場.

⑭ ESIPTを利用したスピロ型白色発光性単一分子の合成と物性, 藤永浩輝, 小和田俊行, 大江浩一, 第22回基礎有機化学討論会, 2011年9月22日, つくば国際会議場.

⑮ ニッケル触媒による2*H*-アジリン類の2-アザジエン類への変換反応, 岡本和紘, 増田綾乃, 大江浩一, 日本化学会第91春季年会, 2011年3月29日, 神奈川大学横浜キャンパス.

⑯ Gold-catalyzed Reactions of Pyridine *N*-Oxides having Alkyne Moieties leading to *N*-Heterocycles, Kitabata, S.; Murai, M.; Okamoto, K.; Ohe, K., 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010.12.18, Honolulu, Hawaii.

⑰ New Approach to Bis-heterocycles via Coupling and Double Cyclization Cascade, Ohe, K.; Murata, T.; Okamoto, K.; Miki, K., 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010.12.17, Honolulu, Hawaii.

⑱ Palladium-catalyzed Cycloisomerization of 2-(Cyanomethyl)phenyl esters leading to 3-acyl-2-aminobenzofurans, Murai, M.; Ohe, K., 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010.12.18, Honolulu, Hawaii.

⑲ High-Contrast Fluorescence Tumor Imaging In Vivo Utilizing Self-Assemblies of ROMP-Based Copolymers, Kouichi Ohe, The 5th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia, 2010.11.7-11, Hsinchu, Taiwan (招待講演).

⑳ A New Route to Bis-Heterocycles via Coupling and Double Cyclization Cascade, Ohe, K., China-japan Symposium on Catalytic Organic Synthesis, 2010.9.24-26, Tianjin, China (招待講演).

㉑ アルキン部位を有するピリジン*N*-オキシドの金触媒による環化異性化反応, 北畑幸恵, 村井征史, 岡本和紘, 大江浩一, 第57回有機金属化学討論会, 2010年9月18日, 中央大学多摩キャンパス.

㉒ 還元的芳香環形成反応によるパイ共役系大環状分子の合成とその包接機能, 三木康嗣, 井上友喜, 藤田充康, 小和田俊行, 大江浩一, 第21回基礎有機化学討論会, 2010年9月11日, 名古屋大学東山キャンパス.

㉓ スピロフルオレン骨格を有するpH応答性BODIPY誘導体の発光特性, 山口修平, 小和田俊行, 大江浩一, 第21回基礎有機化学討論会, 2010年9月9日, 名古屋大学東山キャンパス.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.eh.t.kyoto-u.ac.jp/ja/research/introduction/eh31>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大江浩一 (OHE KOUICHI)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 90213636

### (2) 研究分担者

岡本和紘 (OKAMOTO KAZUHIRO)  
京都大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 30552658

### (3) 研究協力者

三木康嗣 (MIKI KOJI)  
京都大学・大学院工学研究科・講師  
研究者番号: 60422979