

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K17944

研究課題名(和文) Ir 触媒による 共役エナミンをドナーとする新規 D-A 化合物の合成

研究課題名(英文) Syntheses of donor-acceptor pi-conjugated enamines catalyzed by Iridium complexes

研究代表者

田原 淳士 (Tahara, Atsushi)

九州大学・先端物質化学研究所・助教

研究者番号：50713145

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：分子内に電子求引性官能基を有するアミド類のヒドロシラン還元によって、ドナーとしてエナミンを、アクセプターとして種々の電子求引性官能基を有する一連の Donor-Acceptor(D-A)型 共役エナミンを合成した。本反応では、反応性の異なる2種類のイリジウム触媒を適切に使い分けることで、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、カルボニル基といった官能基をヒドロシランで分解することなく、アミドのみが選択的にエナミンへと変換された目的のD-A型 共役エナミンを合成することに成功した。合成したD-A型 共役エナミンは特異な発光挙動を示した。特に、含ニトロエナミンは溶液中で高い発光量子収率を記録した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機ELディスプレイや感光体といった有機電子材料には、多くの場合、アリアルアミン類がドナーとして採用されているが、今回合成した分子は、エナミン骨格を持つ、アミンとは異なるドナー成分を含む新規有機化合物である。アミドからのエナミン合成は、収率や選択性の点から課題が残される現行法とは異なり、高選択的、かつ高い官能基耐性を以て、最大で0.001mol%という極めて少量の触媒量で進行する点で、学術的に非常に価値のある成果である。これらの成果は論文発表に加え、国内外の特許出願に至っている他、産学共同研究へと展開しており、社会還元を十分に見据えた成果といえる。

研究成果の概要(英文)：Syntheses of a series of Donor (D)-pi-Acceptor (A) conjugated enamines were achieved from a hydrosilane reduction of N,N-diarylamides with 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (TMDS) catalyzed by Vaska-type iridium complexes. The catalysts showed high functional group compatibility toward hydrosilane reduction of amides in the presence of halogen, carbonyl, heteroarenes, and nitro groups. Absorption and emission properties were determined both in solution or in solid state by using UV-visible and fluorescent spectra. Nitro-containing D-pi-A enamines showed unusual emission properties including solvatochromic behavior. Treatment of some enamines bearing cyano, acetyl, and formyl groups with B(C₆F₅)₃ resulted in significant red-shifts of both maximum absorption/emission wavelengths with higher quantum yields than those without the additives.

研究分野：有機金属化学

キーワード：アミドの触媒的ヒドロシラン還元 Donor-Acceptor 分子 イリジウム錯体 化学選択的ヒドロシラン還元 ソルバトフルオロクロミズム挙動

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

エナミン (-C=CN-) は窒素上にビニル基を有する構造を持ち、古くからケトンやアルデヒドのエノラート等価体として有機合成に広く用いられてきた。近年、共役系によって安定化されたエナミン (π 共役エナミン) が正孔輸送材や感光体等に応用可能であることが報告され、エナミンの持つ高いドナー性の電子材料への応用に注目が集まっている。

エナミンの合成法として、カルボニル化合物と二級アミンとの脱水縮合が一般的であるが、本質的に平衡反応であり、系内に生成する化学量論量の水を除去する必要がある。より有用な反応の開発を目指し、遷移金属触媒による非可逆的なエナミン合成法が種々報告されているが、反応の選択性や、触媒濃度の高さから、実用的な反応は少ない。

これに対し、研究代表者はアミド化合物とヒドロシランの反応によるエナミン合成に着目した。所属研究室ではこれまで、アミド化合物のヒドロシラン還元に関する研究を行っており、触媒として Pt, Ru, Fe 錯体を用いるとアミンが生成する一方で、触媒として Ir 錯体 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (**1X**) を用いると、アミンではなくエナミンが選択的に得られることを報告している (*Chem. Commun.* **2009**, 1574)。この知見に基づき、研究代表者は電子求引性リン配位子を有する改良型 Ir 触媒 $\text{IrCl}(\text{CO})\{\text{P}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3\}_2$ (**1Y**) を用いて、*N,N*-ジアリールアミド類を原料とした一連の π 共役エナミンの合成に成功している (*Organometallics* **2015**, *34*, 4985)。本触媒系は触媒濃度を最大で 0.001 mol% (TOF = 200,000 h⁻¹) まで低減可能であり、合成した π 共役エナミンに含まれる金属残存量は極めて低い (< 3 ppb)。

以上の背景から、研究代表者は、残留金属が物性値に影響し得る光・電子材料の合成に展開することを着想した。具体的には、電子材料・光機能材料の中でも、太陽電池、OLED 等の分野での応用が盛んなドナー・アクセプター (D-A) 化合物に注目した。エナミンをドナー部位に持つ D-A 化合物は研究開始当初報告がなく、その効率的合成経路の開発と新規な物性の発現が学術的にも工業的にも期待された。

2. 研究の目的

上記を踏まえ、本研究では Ir 触媒によるエナミン合成法を用いて、ドナーとしてエナミンを、アクセプターとして電子求引基 (EWG) を持つ新規 D-A 型 π 共役エナミンの合成および機能評価を目的として、研究を行った。本研究を実施・達成するために、以下の目的 ~ を設定し、それらを達成する上で要求される課題と、その課題に対する戦略を明らかにした上で実行した。

については、予想以上の成果として、エナミンへ Lewis 酸を添加することで、物性値を大幅に向上することに成功している。

目的	課題	戦略
Ir 触媒による、エナミン部位をドナーとした新規 D-A 型 π 共役エナミンの合成	アクセプターとして導入した電子求引性置換基をヒドロシランで分解しない、化学選択性が要求される	反応性の異なる 2 種類の触媒 1X , 1Y を用いて、アミド選択的なヒドロシラン還元を達成する
合成した D-A 型 π 共役エナミンの機能評価	物性発現に最適な分子構造や官能基を適切に選定する必要がある	計算科学の併用によって、理論と実験の両観点から物性評価を行う
反応機構の解明および反応効率化	活性種の同定が必要	錯体化学的手法による反応開発

3. 研究の方法

研究代表者は学位取得以前に習得した錯体化学・有機金属化学に関する実験技術および知見、現所属研究室にて習得した有機合成化学・触媒化学に関する実験技術および知見に加え、吉澤一成教授 (九大先導研) との共同研究を経て計算科学に関する技術を習得しつつある。これらの「理論と実験の融合」によって、効率的に研究に取り組んだ。

については、原料に用いるアミドは、一部基質を除き、対応する市販のカルボン酸と第二級アミンを用いて合成した。錯体 **1X**, **1Y** は過去の報告に倣い準備した。その他の試薬 (ヒドロシラン、溶媒等) は市販品を使用した。全ての反応は不活性ガス雰囲気、脱水条件にて行った。触媒存在下でアミドとヒドロシランを反応させエナミンへと変換させた。反応後、¹H NMR を用いて収率計算を行い、再沈殿や再結晶、カラムによって精製し、エナミン単離収率を求めた。

については、合成した D-A 型 π 共役エナミンを用いて、物性評価を行った。本研究では特に吸光および発光に注目し、紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した。並行して、合成した (あるいは合成予定の) D-A 型 π 共役エナミンについて DFT 計算を実施し、HOMO や LUMO、さらには TD-DFT 計算による吸収スペクトルのシミュレーションを行い、物性発現に最適な分子構造の設計を行うとともに、実験結果との比較を行った。

については、反応の効率化を目的として、より活性種に近い構造を有する触媒前駆体を用いた反応開発に取り組んだ。具体的には、錯体 **1X** から活性種を発生させる際に高圧水銀灯による光照射を検討した。また、同じ活性種が発生し得る異なる触媒前駆体の検討や、配位子と金属塩からの系内発生による活性種形成を検討した。

4. 研究成果

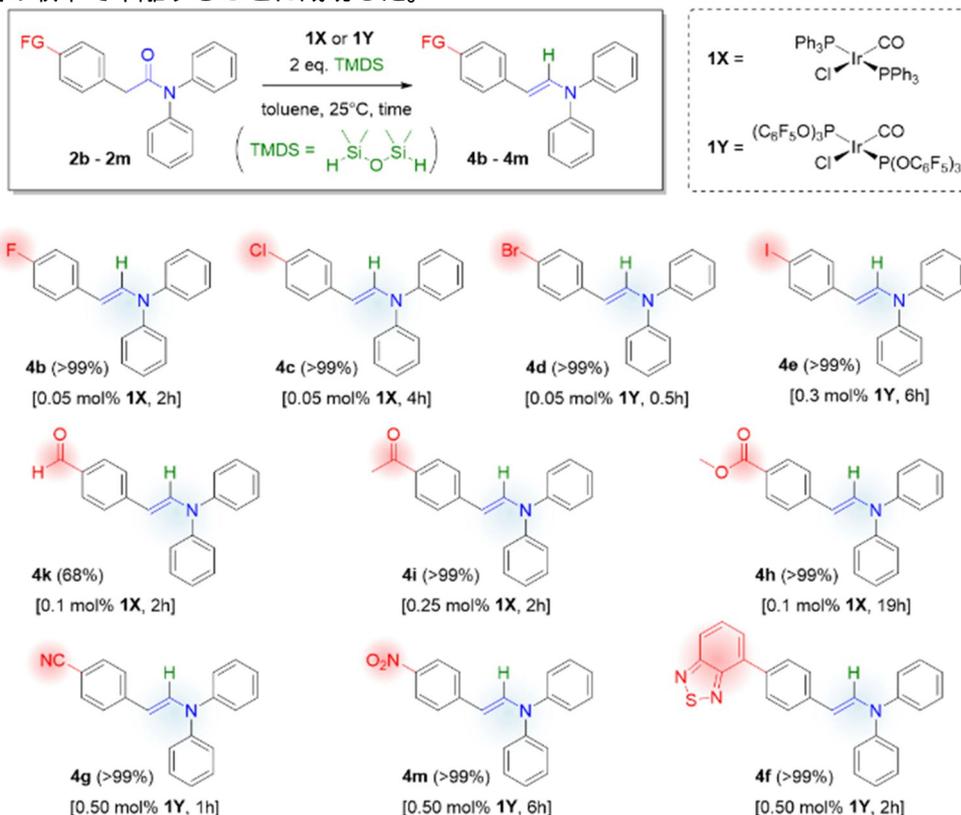
Ir 触媒による、エナミン部位をドナーとした新規 D-A 型 π 共役エナミンの合成

「2. 研究の目的」表内「課題」にも記載の通り、本研究達成のためには、アミドをヒドロシラン還元によってエナミンに変換することが可能な触媒の活性に加え、分子内に共存するアクセプターがヒドロシランによって分解されるといった副反応を抑制する化学選択性を持ち合わせる必要がある。本研究でアクセプターとして採用したハロゲン、カルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ベンゾチアジアゾールはいずれもヒドロシランによる分解の可能性を有する官能基であるため、複数の触媒を使い分けて、最適な反応条件を決定した。

まず、アクセプターとしてハロゲンを有するアミドについて検討した。F, Cl については、触媒 **1X** を用いて選択的に反応が進行し、対応するエナミン **4b**, **4c** を与えた。Br, I については、触媒 **1X** を用いると反応速度が低下したため、改良型 Ir 触媒 **1Y** を用いることで反応が良好に進行し、エナミン **4d**, **4e** を得た。いずれの場合についても、ハロゲンを損なうことなくアミドを選択的にエナミンへと変換することに成功した。

次に、アクセプターとしてベンゾチアジアゾール (BTD) 骨格、シアノ基、ニトロ基を有するアミドについて検討した。いずれも触媒 **1X** を用いた際には反応が進行しなかったが、改良型 Ir 触媒 **1Y** を用いることで、対応するエナミン **4f**, **4g**, **4m** を与えた。ニトロ基、シアノ基についてはヒドロシランとの反応においてアミンへと還元される例が他の研究者によって報告されていたが、本触媒系では、BTD 環の分解を含め、シアノ基やニトロ基を損なうことなくアミドを選択的にエナミンへと変換することに成功した。

最後に、アクセプターとして種々のカルボニル基を有するアミドについて検討した。一般に、カルボニル化合物のヒドリド還元において、アミドは最も還元が困難とされており、他のカルボニル基の共存下でのアミドの還元では競争反応が想定される。エステルを有するアミドについては、触媒 **1X**, **1Y** いずれの場合も選択的にアミドのみがヒドロシランと反応し、エステル骨格をもつエナミン **4h** を得た。一方、ケトンおよびアルデヒドを有するアミドについては、高活性 Ir 触媒 **1Y** を用いると、アミドのみならずケトン / アルデヒドまでヒドロシリル化を受け、シリルエーテル骨格を持つエナミンが主生成物となった。そこで、反応の制御性を優先させ、触媒 **1X** を用いて反応条件を検討した結果、ケトンについては、触媒濃度を最適化することで、アミドのみが還元された含ケトン-エナミン **4i** を合成することに成功した。アルデヒドについては、100%の選択性ではないが、アルデヒド骨格を維持したままアミドのみが還元されたエナミン **4k** を中程度の収率で単離することに成功した。



上記アクセプターの検討に加え、リンカーおよびドナーについても検討した。アクセプターをニトロ基に固定し、アクセプターの接続位置や、リンカーの骨格、更にはドナー骨格を種々変更したいずれの場合においても、触媒 **1Y** を用いてアミドからエナミンへの分子変換が可能であった。

このように、Ir 触媒によるアミド選択的なヒドロシラン還元によって、種々の官能基を有する D-A 型 π 共役エナミンを合成することに成功した。本結果は、Ir / TMSD 触媒系が幅広い官能基耐性を有することを示しており、その有機合成上の価値を示す成果といえる。

合成した D-A 型 π 共役エナミンの機能評価

合成した D-A 型 π 共役エナミン **4** および **9-12** について、機能評価を行った。紫外可視吸収スペクトルを測定した結果、300 nm ~ 450 nm の範囲でハロゲン<CN、カルボニル<BTD、ニトロ の順に最大吸収波長が長波長シフトした。これは、TD-DFT 計算によって予測された値とおおよそ一致しており、計算による分子設計およびシミュレーションという手法の妥当性を示す結果となった。また、エナミンのドナー性についても計算科学を用いて評価しており、種々のアクセプターを有するエナミン **4** のアミン誘導体 (C=C 骨格を除去したもの) について TD-DFT 計算を行うと、いずれもドナー骨格をアミノ基からエナミノ基にすることで UV スペクトルがおよそ 40nm 長波長シフトし、エナミン骨格が有するドナー性を実験および理論の両観点から明らかにすることに成功した。

続いて、合成したエナミンの溶液中での蛍光特性について評価した。含ハロゲン-エナミン **4b-4e** については 380 ~ 410 nm の範囲に最大蛍光波長を示したが、その量子収率は 0.01 以下で、目視で蛍光を確認することはできなかった。続いて、シアノ基、および種々のカルボニル基を有するエナミン **4g, 4h, 4i, 4k** については、420 ~ 500 nm の範囲に最大蛍光波長を示し、極性溶媒中で青 ~ 緑色蛍光が確認されたが、その蛍光量子収率は最大で 0.07 と小さいものであった。

ニトロ基を有するエナミン **4m** については特異的な挙動が観察された。ヘキサンからメタノールまで極性の異なる溶媒中で測定したところ、458 ~ 671 nm と非常に広い範囲で最大蛍光波長がシフトする、ソルバトフルオロクロミズム挙動が確認された。蛍光量子収率は他のエナミンに比べて非常に高く、1,4-ジオキササン中で最大 0.69 を示した。蛍光性を示すニトロ化合物は構造が限られており、エナミン **4m** が示した量子収率は、ソルバトフルオロクロミズム性を示すニトロ化合物の中では最大の値である。同様に、含ニトロエナミン **9-12** についても蛍光測定を行ったところ、一部エナミン **4m** を上回る最大蛍光波長を示した。

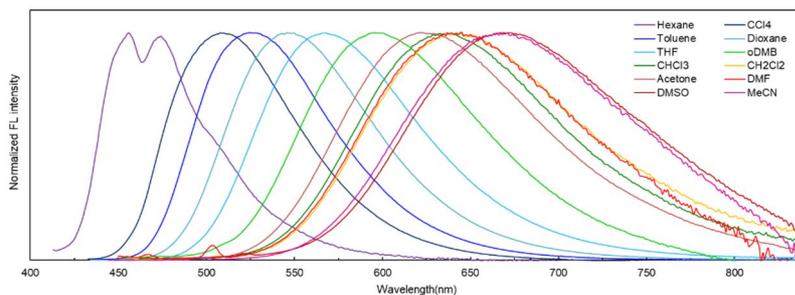


Figure 1. Emission spectra of 4m obtained in various solvents.

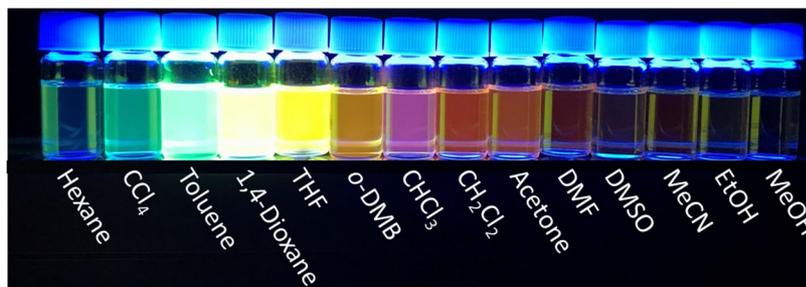
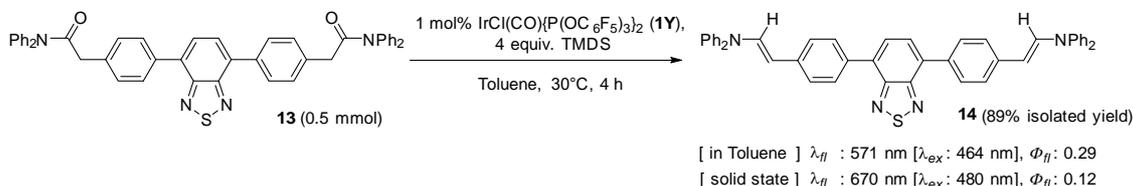
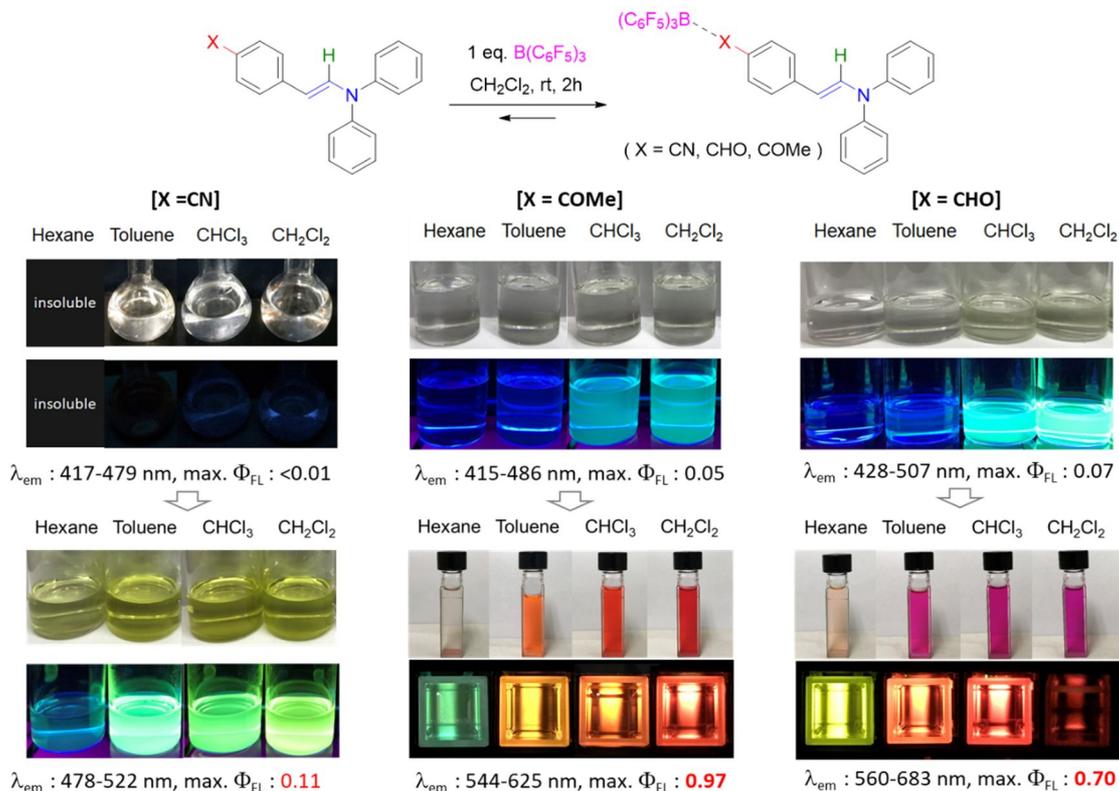


Figure 6. A series of solutions of 4m in various solvents under UV light (365 nm)

含 BTD エナミン **4f** については、含ニトロエナミン同様、広いソルバトフルオロクロミズム性および高い蛍光量子収率を示した。アクセプターであるベンゾチアジアゾール骨格には更にエナミン骨格をもう1つ導入することが可能であったため、D-A-D 型 π 共役エナミン **14** の合成にも成功した。エナミン **14** は溶液状態において赤色蛍光を示す上、固体蛍光特性も示すことが明らかとなった。



合成したエナミンについては、一部予想以上の成果が得られた。近年、Lewis 酸の添加によって、非共有結合性相互作用による蛍光特性の改良が複数報告されている。國信洋一郎 教授 (九大先導研) との共同研究の一環で、合成したエナミンに対し Lewis 酸の一種である $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ を添加し、その吸光 / 蛍光特性に変化が生じるか検討した。その結果、シアノ基、ケトン、アルデヒドを有するエナミン **4g, 4i, 4k** について、最大吸収波長および最大蛍光波長が大幅に長波長シフトすることが明らかとなった。また、いずれも場合においても量子収率が向上しており、添加前はいずれも 0.07 以下だったのが、それぞれ最大で 0.11 (**4g**, in CH_2Cl_2), 0.97 (**4i**, in Toluene), 0.70 (**4k**, in Hexane) まで向上した。



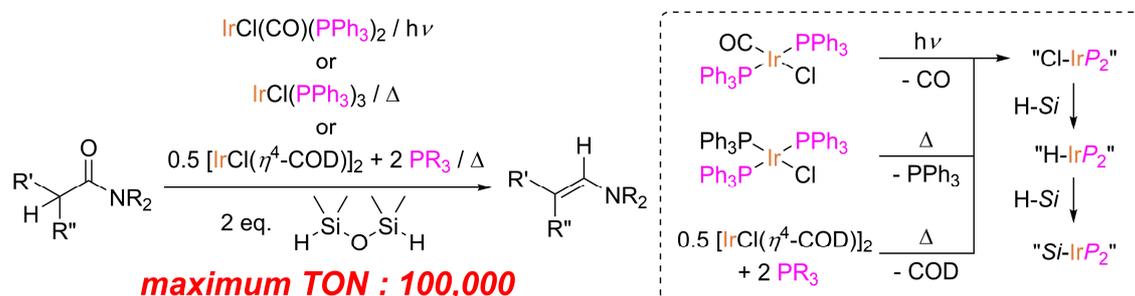
上記の成果は *J. Org. Chem.* 誌にて共著論文として発表するとともに、3件の国内外の特許出願を完了している。また、本触媒系を用いた総説論文を *Tetrahedron Lett.* (as digest paper) に投稿している。

反応機構の解明および反応効率化

上記で用いた改良型 Ir 触媒 **1Y** はアミドのヒドロシラン還元によるエナミン合成に対し高い活性を示す一方で、配位子となる $P(OC_6F_5)_3$ および触媒 **1Y** を合成する必要があり、汎用化への課題が残されていた。この解決策の1つとして、市販品である **1X** の活性向上が挙げられ、そのカギとなるのが反応機構の観点からの活性化手法の検討であった。錯体 **1X** は Ir 金属周りに2つの PPh_3 配位子、-Cl 配位子、および CO 配位子を持つが、ヒドロシランの活性化およびアミドの還元を行う触媒として機能する際には、CO の脱離が必要であると考えられる。研究代表者はこの点に着目し、金属錯体において CO 配位子の脱離を促進する、高圧水銀灯の照射下での反応を検討した。その結果、室温において、触媒 **1X** では反応が進行しなかった種々のアミド化合物について、光照射下では高い収率で反応が進行することが明らかとなった。 π 共役エナミンの合成にも適応可能であった。

触媒 **1X** の光照射によって生じる " $Z\text{-Ir}(PPh_3)_2$ " ($Z = Cl, H \text{ or } SiR_3$) が活性種であるという仮説に基づき、同じく市販品で空気中での保存が可能な $\text{IrCl}(PPh_3)_3$ を触媒前駆体として、加熱による活性種の発生を検討したところ、60 °C の反応条件で効率的にエナミンを得ることに成功した。更には、" $Z\text{-Ir}(PPh_3)_2$ " ($Z = Cl, H \text{ or } SiR_3$) の系内発生を指向して、 $[(1,4\text{-cyclohexadiene})\text{IrCl}]_2$ とリン配位子を用いた反応を検討したところ、こちらも効率的に反応が進行した。これらの成果は市販品のみで高効率なアミドのヒドロシラン還元によるエナミン構築法を示しており、有機合成上の価値を示す成果となった。

これらの成果は *Organometallics* 誌にて発表し、Supplementary cover に採用された。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tahara Atsushi, Kitahara Ikumi, Sakata Daichi, Kuninobu Yoichiro, Nagashima Hideo	4. 巻 84
2. 論文標題 Donor-Acceptor π -Conjugated Enamines: Functional Group-Compatible Synthesis from Amides and Their Photoabsorption and Photoluminescence Properties	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 15236 ~ 15254
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.joc.9b02267	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tahara Atsushi, Nagashima Hideo	4. 巻 61
2. 論文標題 Recent topics of iridium-catalyzed hydrosilylation of tertiary amides to silylhemiaminals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 151423 ~ 151423
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2019.151423	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Une Yuta, Tahara Atsushi, Miyamoto Yasumitsu, Sunada Yusuke, Nagashima Hideo	4. 巻 38
2. 論文標題 Iridium-PPh ₃ Catalysts for Conversion of Amides to Enamines	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 852 ~ 862
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.organomet.8b00835	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 9件）

1. 発表者名 田原 淳士, 北原 いくみ, 坂田 大地, 國信 洋一郎, 永島 英夫,
2. 発表標題 Ir-catalyzed Syntheses of Donor-Acceptor π -Conjugated Enamines and Their Photoluminescence Properties.
3. 学会等名 日本化学会 第 100 回 春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田原 淳士, 北原 いくみ, 坂田 大地, 國信 洋一郎, 永島 英夫,
2. 発表標題 イリジウム触媒を用いたアミドの化学選択的ヒドロシラン還元による D-A 型 共役エナミンの合成
3. 学会等名 統合物質創成科学研究推進機構 (IRCCS) 第5回国内シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田原 淳士, 北原 いくみ, 坂田 大地, 國信 洋一郎, 永島 英夫,
2. 発表標題 イリジウム触媒を用いたアミドの化学選択的ヒドロシラン還元による D-A 型 共役エナミンの合成
3. 学会等名 第23回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田原 淳士, 北原 いくみ, 坂田 大地, 國信 洋一郎, 永島 英夫,
2. 発表標題 Ir-Catalyzed Chemoselective Hydrosilane Reduction of Carboxamides bearing Electron-Withdrawing Group Leading to the Formation of Donor-Acceptor-Type π -conjugated Enamines and Their Photochemical Properties.
3. 学会等名 近畿化学会 第 66 回 有機金属化学討論会,
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田原 淳士, 北原 いくみ, 坂田 大地, 國信 洋一郎, 永島 英夫
2. 発表標題 イリジウム触媒を用いたアミドのヒドロシラン還元によるD-A 型 共役エナミン合成およびその物性評価.
3. 学会等名 統合物質創成科学研究推進機構 (IRCCS) 第3回若手研究者の会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Tahara, Daichi Sakata, Ikumi Kitahara, Yoichiro Kuninobu, Hideo Nagashima
2. 発表標題 Photoabsorption and Photoluminescence Properties of Donor-Acceptor π -Conjugated Enamines and Their Additive Effects with B(C ₆ F ₅) ₃
3. 学会等名 IRCCS the 3rd International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田原 淳士、北原 いくみ、永島 英夫
2. 発表標題 Iridium-catalyzed Synthesis of π -Conjugated Enamines bearing Acceptor Units and Their Application into Donor-Acceptor Compounds
3. 学会等名 第64回有機金属化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 宇根悠太、田原淳士、山崎一読、永島英夫
2. 発表標題 イリジウム触媒を用いたアミドからのエナミンの効率的合成：入手容易な触媒前駆体からの触媒活性種の発生
3. 学会等名 第21回ケイ素化学協会シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yuta Une, Atsushi Tahara, Kazuyoshi Yamasaki, Hideo Nagashima
2. 発表標題 Synthesis of Enamine Catalyzed by Ir Complexes under Thermal or Photochemical Conditions
3. 学会等名 the 19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS 19) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Atsushi Tahara, Yuta Une, Ikumi Kitahara, Hideo Nagashima
2. 発表標題 Syntheses of α -Conjugated Enamines from Hydrosilane Reduction of Amides Catalyzed by Iridium Complexes and Their Application
3. 学会等名 IRCCS-JST CREST Joint Symposium (国際学会)
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 Daichi Sakata, Atsushi Tahara, Ikumi Kitahara, Hideo Nagashima
2. 発表標題 Syntheses of D-A-type α -Conjugated Enamines by Hydrosilane Reduction of Carboxamides catalyzed by Ir Complexes and Their Applications
3. 学会等名 imce 2018 (国際学会)
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 Yuta Une, Atsushi Tahara, Hideo Nagashima
2. 発表標題 Highly Efficient Synthesis of Aldenamines from Amides by Iridium Catalysts: Convenient Access to Catalytically Active Species from Easily Available Catalyst Precursors
3. 学会等名 imce 2018 (国際学会)
4. 発表年 2017年～2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 有機光学材料	発明者 國信洋一郎、金井求、永島英夫、田原淳士、他3名	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2018/31419	出願年 2018年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 エナミン化合物およびその用途	発明者 永島英夫、田原淳士、北原いくみ	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-039057	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 エナミン化合物およびその用途	発明者 永島英夫、田原淳士、北原いくみ	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2018/008116	出願年 2018年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

永島研究室HP

<http://nagashima-lab.cm.kyushu-u.ac.jp/>

「鉄が生み出す新たな可能性」マイナビニュース 2018年2月15日

<https://news.mynavi.jp/article/nanotech2018-9/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----