#### 研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 3 年 6 月 1 5 日現在

機関番号: 24201

研究種目: 基盤研究(C)(一般)

研究期間: 2018~2020

課題番号: 18K05089

研究課題名(和文)安定な縮合多環型有機ジラジカル分子の創製と機能探索

研究課題名(英文)Creation of Stable, Organic Diradicaloids with Polycyclic Conjugated Framework and Exploration of Their Function

#### 研究代表者

加藤 真一郎 (Kato, Shin-ichiro)

滋賀県立大学・工学部・准教授

研究者番号:70586792

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):縮合共役骨格をもつ基底開殻一重項ジラジカロイドは,そのユニークな 結合や,光学的,電気化学的,磁気的特性などの観点から興味が持たれる。本研究では,p-キノジメタン構造を内蔵するジラジカロイドとして,種々の芳香環が縮環したジシクロペンタナフタレン誘導体や,ジフルオレノフラン誘導体を設計し,その高効率的な合成経路を確立した。詳細な構造化学的および分光学的検討により,これらのジラジカル性とともに酸化種/還元種の電子状態を明らかにした。また,窒素原子を含むジラジカロイドの開発に向けて,炭素と硫黄で架橋したトリフェニルアミンを設計・合成し,そのラジカルカチオン塩を単離した。

研究成果の学術的意義や社会的意義 本研究により,明確なジラジカル性と高い安定性を併せ持つジラジカロイドを相次いで創出し,まずジラジカル 性を精密制御する手法を確立した。次に,数百ミリグラムスケールで合成が可能な稀有なジラジカロイドを開発 し,機能性物質への展開の糸口を見出した。さらに,大気下でも安定なトリアリールアミンラジカルカチオンの 開発にも成功した。今後の継続的な物質開発研究により,開設性に根ざした機能創出が期待できる。

研究成果の概要(英文):Open-shell singlet diradicaloids with a polycyclic --conjugated backbone are of considerable interest due to the fascinating nature of their '-bonds and owing to their unique optical, electrochemical, and magnetic properties. In this work, we designed aromatics-fused dicyclopentanaphthalenes as well as difluorenofurans as novel diradicaloids possessing a para-quinodimethane moiety and established their efficient synthetic routes. Detailed structural and spectroscopic investigation on their physicochemical properties revealed distinctive diradical characters and electronic properties of redox species. For the development of diradicaloids including nitrogen atoms, we also designed and synthesized sulfur and carbon-bridged triphenylamine and isolated its radical cationic salt.

研究分野: 有機化学

キーワード: ジラジカル ラジカルカチオン 酸化還元 複素芳香環 縮合多環化合物

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

「基底開殼一重項ジラジカル(以下ジラジカロイド)」は、二つの不対電子が共役系を介して 一重項電子配置で相互作用している化学種の総称である。不対電子は化学結合による束縛が弱いため、電子授受や光励起に容易に関与する。ジラジカロイドは部分的な不対電子の存在ゆえに 一般的な閉殼分子とは大きく異なる物性を有する。例えば、低電位で多段階の酸化還元を起こす、 近赤外領域の光吸収を示すといった特徴がある。そのため、ジラジカロイドを充足し、その幅広い潜在性を活かした研究を推進することへの期待が高まっている。しかし、既存のジラジカロイドの多くが不安定な過渡種であり、物質開拓が十分に進んでいるとは言えない。

#### 2. 研究の目的

本研究では、我々が独自に開発したジシクロペンタナフタレン誘導体 1 を足がかりとして(図1)、明確な開設性と高い安定性を兼ね備えたジラジカロイドを設計・合成し、その特異な物性を活かした機能性材料への展開の糸口を掴むことを目的とした。また、新奇な開設分

図 1. フェナントレンが縮環したジシクロペンタナフタレン 1.

子の開発の観点からラジカルカチオンも研究対象として、大気下でも安定なトリアリールアミンラジカルカチオンの開発を目指した。

### 3. 研究の方法

# (1) 種々の芳香環が縮環したジシクロペンタナフタレンの合成

本研究の開始に先立って合成した1は、温度可変「HNMRにおけれての要」HNMRにおいての異温ととを示したといるの子備的な検討にはがければラジを見いてあることを見いてあることを見いている。そこで、フェナン

図 2. ナフタレンが縮環したジシクロペンタナフタレン誘導体 2-4.

トレン部位をナフタレンに変えることによって開殻性,具体的には開殻一重項と三重項の間のエネルギー差(S-T ギャップ)を精密制御できると考え,2-4 の合成と物性を検討した(図 2)。また,分光電気化学の手法により,これらのラジカルカチオン種やラジカルアニオン種の電子状態を明らかにすることにも取り組んだ。

### (2) ジフルオレノフランの合成

ジラジカロイドに特有の機能や反応性を探索するには、熱的・化学的に安定かつ短工程で入手可能な物質が必要である。ジシクロペンタナフタレン誘導体におけるジラジカル性の発現はナフトキノジメタン部位の pro-aromaticity に由来すると考え、ジシクロペンタナフタレンと同様に六員環部位を二

図 3. Tschitschibabin 炭化水素とジフルオレノ[4,3-b:3',4'-d]フラン 5.

つもつジラジカロイドとして Tschitschibabin 炭化水素に注目した。安定で入手容易なジラジカロイドの開発を目的として,Tschitschibabin 炭化水素を部分構造にもつジフルオレノ[4,3-b:3',4'-d]フラン 5 を設計し(図 3),その合成に取り組んだ。

### (3) 硫黄と炭素で架橋したトリフェニルアミンラジカルカチオンの合成

ジラジカロイドから派生して、安定なトリフェニルアミンラジカルカチオンの開発に興味をもち、硫黄と炭素で架橋したトリフェニルアミン6を設計・合成した(図4)。これを化学酸化して対応するラジカルカチオン塩を単離することを目指した。トリフェニルアミンラジカルカチオンの二量体はジカチオンジラジカロイドであり、Tschitschibabin 炭化水素の窒素類縁体とみなせる。研究の長期的目標は、6の二量体を合成し、これを化学酸化してジカチオンジラジカロイドに導いて、ヘテロ元素を含むジラジカロイドを拡充することである。

図 4. ジカチオンジラジカロイド, および炭素と硫黄で架橋したトリフェニルアミン 6.

#### 4. 研究成果

### (1) 種々の芳香環が縮環したジシクロペンタナフタレンの合成

フェナントレンが縮環した1の合成経路を抜本的に見直し、誘導体化が可能な鍵中間体として7をグラムスケールで合成した(スキーム1)。7とナフタレンのボリル体とのSuzuki-Miyaura 反応、Grignard試薬の求核付加、ルイス酸によるFriedel-Crafts環化、そしてDDQによる脱水素化反応を経て、ナフタレンが縮環し

スキーム 1. ジシクロペンタナフタレン誘導体の合成経路. (a) ArB(OR)₂, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, toluene/EtOH/H₂O. (b) t-MesMgBr, THF. (c) BF₃-Et₂O, CH₂Cl₂, (d) DDQ, toluene.

た 2-4 の合成に成功した。ジクロロメタン中、大気下で 4 を放置すると徐々に酸化されてジケトン 8 が生じた。この酸化反応は 4 の開設性に由来すると考えられる。

温度可変  $^{1}$ H NMR スペクトル測定において,温度が高くなるにつれて  $^{4}$  のシグナルは  $^{1}$  と同様に顕著に幅広化した。対照的に、 $^{2}$  と  $^{3}$  のシグナルは  $^{1}$ 30  $^{2}$ 0まで昇温しても先鋭であった。粉末試料の SQUID 測定では、昇温により磁化率が大きくなり、 $^{1}$ 4 はいずれもジラジカロイドであることが明確になった(図  $^{5}$ 5)。磁化率の変化から求めた S-T ギャップは、 $^{2}$ ( $^{-9}$ 6 kcal/mol) >  $^{3}$ ( $^{-8}$ 7 kcal/mol) >  $^{4}$  ( $^{-7}$ .8 kcal/mol) >  $^{1}$  ( $^{-7}$ .6 kcal/mol) の順に小さく、温度可変 NMR における幅広

化の傾向と対応した。ジシクロペンタナフタレンに縮環させる芳香環の種類と位置により、S-T ギャップを 2 kcal/mol のエネルギー範囲で精密制御できた。

分光電気化学測定により、1-4のラジカルカチオン種の吸収波長は対応するラジカルアニオン種よりも長波長であることがわかった。これはラジカルカチオン種におけるスピンと電荷の非局在化がラジカルアニオン種よりも大きいことを示している。興味深いことに、ラジカルカチオン種の吸収波長の変化の傾向は、中性種のジラジカルインデックスおよび S-T ギャップの変化の傾向に対応した。このことは、中性種とラジカルカチオン種におけるスピンの非局在化の機構が類似することを示している。また、3のラジカルカチオン塩の単結

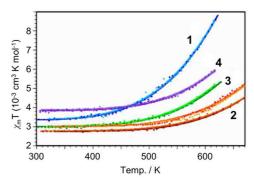


図 5. SQUID により求めた 1-5 の磁化率の温度依存性.

晶 X 線構造解析に成功し、一電子酸化によって共役骨格全体の結合長が変化することを明らかにした。

#### (2) ジフルオレノフランの合成

Tschitschibabin 炭化水素はジラジカル性を示す不安定分子として古くから知られている。Tschitschibabin 炭化水素を構造モチーフとして、酸素原子を含むジフルオレノ[4,3-b:3',4'-d]フラン 5 を設計した(スキーム 2)。テトラメチルエチレンジアミン存在下、n-BuLi によりジベンゾフラン (DBF) の 4,6 位をジリチオ化し、ヨウ素で処理してジョード体 9 を得た。このジョード体と 2-ホルミルフェニルボロン酸の Suzuki-Miyaura 反応、臭化メシチルマグネシウムの求核付加、Friedel-Crafts 環化によりジヒドロ体 11 に導いた。最後に 11 を DDQ で酸化して所望の 5 を合成することに成功した。5 の総収率は 25%であり、数百ミリグラムスケールで得られる。固体試料は大気下で保存可能である。ジクロロメタン溶液の吸収スペクトルは白色光灯下、室温で一ヶ月以上放置した後でも変化しない。

温度可変 「HNMR スペクトル測定により、5のジラジカル性が明らかになった。室温では芳香

スキーム 2. ジフルオレノ[4,3-*b*:3',4'-*d*]フランの合成経路. (a) (i) *n*-BuLi, TMEDA, hexane/Et<sub>2</sub>O (ii) l<sub>2</sub>. (b) 2-formylphenylboronic acid, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub>, [(*t*-Bu)<sub>3</sub>P][HBF<sub>4</sub>], Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF/H<sub>2</sub>O,. (c) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, (d) DDQ, toluene.

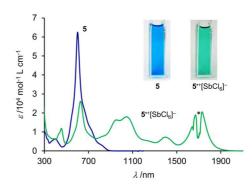


図 6. 化合物 5 の中性種とラジカルカチオン種の吸収スペクトル.

族プロトンのシグナルは先鋭であったが、温度の上昇とともに幅広化した。この際、ブロード化の程度はシグナルによって異なった。開殼三重項種のスピン密度を計算すると、幅広化が大きかったプロトンに結合している炭素原子のスピン密度は相対的に高く、 $^{1}$ HNMR スペクトルの幅広化の傾向と対応した。粉末試料の温度可変 ESR 測定において、温度の上昇により ESR シグナルの強度は顕著に増大し、S-T ギャップは-4.3 kcal/mol と求まった。Stępień らは同時期に、 $^{5}$ のフラン部位がベンゼンであるジラジカロイドを合成し、その S-T ギャップは-1.3 kcal/mol と報告している。 $^{5}$ の方が S-T ギャップが大きいのは、フランの芳香族性がベンゼンよりも小さいためだと考えている。

ジフルオレノフラン 5 のラジカルカチオン種とジアニオン種の合成/発生と同定に成功した。 ラジカルカチオン塩の吸収スペクトルは 2000 nm 付近に達する (図 6)。 <sup>1</sup>H NMR において、その場発生させたジニアオン種の幾つかのシグナルは中性種よりも低磁場シフトし、ジアニオン種に芳香族性が生じていることがわかった。量子化学計算の結果から、この芳香族性は骨格外周部に沿った、広域の 30π 電子系に由来すると考えている。

### (3) 硫黄と炭素で架橋したトリフェニルアミンラジカルカチオンの合成

p-位が無置換であるトリフェニルアミンのラジカルカチオン種は一般に不安定だが、三つのベンゼン環を炭素や酸素で架橋した分子のラジカルカチオンは安定である。そこで、新たな p-位無置換トリフェニルアミンラジカルカチオンの開発を目的として、硫黄と炭素で架橋した 6 を設計・合成した(スキーム 3)。

フェノチアジンとヨード体 12 の Ullmann 反応により 13 とし, 次いで臭化メチルマグネシウムを求核付加させて第 3 級アルコール 14 を得た。最後に, 14 を 85 wt%リン酸で処理して6 を合成した。6 を Magic Blueで酸化し,対応するラジカルカチオン塩を得ることに成功し

スキーム 3. 炭素と硫黄で架橋したトリフェニルアミン誘導体の合成経路.

(a) phenothiazine, Cu, CuI,  $K_2CO_3$ , ( $\emph{n}\text{-Bu}$ ) $_2O$ . (b) MeMgBr, toluene. (c) 85 wt%  $H_3PO_4$ .

た。このラジカルカチオン塩の固体試料と溶液はともに大気下で安定である。

ラジカルカチオン種と中性種の構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした(図 7)。中性種の構造は平面的だが、部分構造であるフェノチアジンのバタフライ構造を反映してやや屈曲している。一方、ラジカルカチオン 6<sup>+</sup>の構造は完全に平面である。この平面構造によってスピ

ンと電荷が分子全体に 非局在化するため, 6<sup>++</sup> は p-位が無置換である にもかかわらず安定だ と考えている。ESR によ り求めたラジカルカチ オンの超微細結合定数  $a_N$ は 0.72 mT であり, 炭 素や酸素で架橋したト リフェニルアミンラジ カルカチオンの a<sub>N</sub> (0.94, 0.90 mT) よりも 小さい。このことは、6°+ の方が,窒素原子上にお けるスピンの非局在化 が大きいことを示す。量 子化学計算によりスピ ン密度を計算すると, **6**<sup>+</sup>の硫黄原子にスピン 密度が存在することが わかった。硫黄原子の分 極率が炭素や酸素より

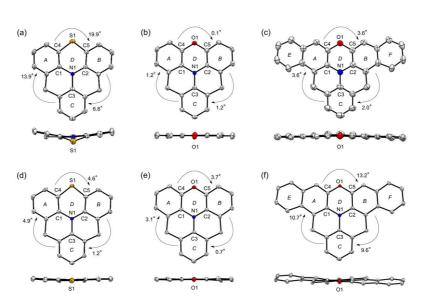


図 7. 化合物 6, 15, 16 の (a, b, and c) 中性種と (d, e, and f) ラジカルカチオン種の単結晶 X 線 構造

も大きいためにスピンの非局在化が可能になったと考えている。

ごく最近,6の硫黄を酸素に変えた 15 と,そのジベング縮環体 16 を合成し,それらのラジカルカチオン 15<sup>+</sup>と 16<sup>+</sup>を単離・構造決定することにも成功した(図 7)。ESR において 15<sup>+</sup>と 16<sup>+</sup>の  $a_N$  はそれぞれ 0.88 mT, 0.89 mT であり,6<sup>+</sup>に比べてスピンの非局在化の程度は小さい。量子化学計算の結果,16<sup>+</sup>の酸素原子上のスピン密度は 15<sup>+</sup>に比べて小さく,ジベング縮環部位へと非局在化していることが示唆された。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件(うち査読付論文 10件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件)	
1. 著者名 Shin-ichiro Kato, Ryo Kumagai, Tsukasa Abe, Chisa HIguchi, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Nobutaka Takahashi, Koji Yamamoto, Md Zakir Hossain, Kazuhiro Hayashi, Takashi Hirose, Yosuke Nakamura	4.巻 57
2.論文標題 Arylene-Hexaynylene and -Octaynylene Macrocycles: Extending the Polyyne Chains Drives Self-Association by Enhanced Dispersion Force	5 . 発行年 2021年
3.雑誌名 Chemical Communications	6.最初と最後の頁 576-579
掲載論文のDOI (デジタルオプジェクト識別子) 10.1039/d0cc07540j	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 Hideki Hayashi, Joshua E. Barker, Abel Cardenas Valdivia, Ryohei Kishi, Samantha N. MacMillan, Carlos J. Gomez-Garcia, Hidenori Miyauchi, Yosuke Nakamura, Masayoshi Nakano, Shin-ichiro Kato, Michael M. Haley, Juan Casado	4.巻 142
2.論文標題 Monoradicals and Diradicals of Dibenzofluoreno[3,2-b]fluorene Isomers: Mechanisms of Electronic Delocalization	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6.最初と最後の頁 20444-20455
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c09588	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 該当する
1.著者名 Shin-ichiro Kato, Takanori Matsuoka, Shuichi Suzuki, Motoko S. Asano, Toshitada Yoshihara, Seiji Tobita, Taisuke Matsumoto, Chitoshi Kitamura	4.巻 22
2.論文標題 Synthesis, Structures, and Properties of Neutral and Radical Cationic S,C,C-Bridged Triphenylamines	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 Organic Letters	6.最初と最後の頁 734-738
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.orglett.9b04575	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
. ***	. 24
1.著者名 Shin-ichiro Kato, Tomokazu Kijima, Yoshihito Shiota, Tsukasa Abe, Satoshi Kuwako, Hidenori Miyauchi, Naoki Yoshikawa, Kazunari Yoshizawa, Toshitada Yoshihara, Seiji Tobita, Yosuke Nakamura	4 . 巻 -
2.論文標題 Chemical Transformations of Push-Pull Fluorenones: Push-Pull Dibenzodicyanofulvenes as well as Fluorenone- and Dibenzodicyanofulvene-Tetracyanobutadiene Conjugates	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 Organic & Biomolecular Chemistry	6.最初と最後の頁 -
担割公立のDOL(ごごクリナブご」とし、MOIフン	本共の左仰
掲載論文のDOI (デジタルオプジェクト識別子) 10.1039/C90B02706H	査読の有無 有
│ オープンアクセス │	国際共著

1.著者名	4 . 巻
	4 . 仓
Sakura Mori, Motoko Akita, Shuichi Suzuki, Motoko S. Asano, Michihisa Murata, Tsuyoshi Akiyama,	-
Taisuke Matsumoto, Chitoshi Kitamura, Shin-ichiro Kato	- 34./- <del>/-</del>
2.論文標題	5.発行年
Open-Shell Singlet Diradicaloid Difluoreno[4,3-b:3',4'-d]furan and its Radical Cation and	2020年
Dianion	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Chemical Communications	-
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1039/D0CC01638A	有
101.1000/2000/1000/	13
オープンアクセス	国際共著
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	
カープラックと人とはない、人はカープラックと人が四種	-
4 *************************************	4 244
1.著者名	4.巻
Tsutomu Ishi-i, Honoka Tanaka, In Seob Park, Takuma Yasuda, Shin-ichiro Kato,, Mitsunori Ito,	56
Hidetaka Hiyoshi, Taisuke Matsumoto	
2.論文標題	5 . 発行年
White-light Emission from a Pyrimidine-Carbazole Conjugate with Tunable Phosphorescence-	2020年
Fluorescence Dual Emission and Multicolor Emission Switching	-
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Chemical Communications	4051-4054
Order Communications	TUU 1 - TUUT
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
	_
10.1039/D0CC00251H	有
オープンアクセス	国際共著
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	•
1.著者名	4 . 巻
Keitaro Yamamoto, Shin-ichiro Kato, Hanna Zajaczkowska, Tomasz Marszalek, Paul W. M. Blom,	8
Yutaka le	· ·
2 . 論文標題	5.発行年
Effects of Fluorine Substitution in Quinoidal Oligothiophenes for Use as Organic Semiconductors	2020年
0.1814.0	C = 17   = 14 o =
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Journal of Materials Chemistry C	3580-3588
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9TC06598A	査読の有無 有
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9TC06598A	
10.1039/C9TC06598A	有
10.1039/C9TC06598A オープンアクセス	有国際共著
10.1039/C9TC06598A	有
10.1039/C9TC06598A 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	有 国際共著 該当する
10.1039/C9TC06598A  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  1.著者名	有 国際共著 該当する 4.巻
10.1039/C9TC06598A  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  1.著者名 Shin-ichiro Kato, Satoshi Jin, Terutaka Kimura, Naoki Yoshikawa, Daiki Nara, Kenji Imamura,	有 国際共著 該当する
10.1039/C9TC06598A  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  1.著者名 Shin-ichiro Kato, Satoshi Jin, Terutaka Kimura, Naoki Yoshikawa, Daiki Nara, Kenji Imamura, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Ryo Katoono, Takeshi Yamanobe, Hiroki Uehara, Yosuke	有 国際共著 該当する 4.巻
10.1039/C9TC06598A  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  1.著者名 Shin-ichiro Kato, Satoshi Jin, Terutaka Kimura, Naoki Yoshikawa, Daiki Nara, Kenji Imamura,	有 国際共著 該当する 4.巻
10.1039/C9TC06598A  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  1 . 著者名 Shin-ichiro Kato, Satoshi Jin, Terutaka Kimura, Naoki Yoshikawa, Daiki Nara, Kenji Imamura, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Ryo Katoono, Takeshi Yamanobe, Hiroki Uehara, Yosuke Nakamura	有 国際共著 該当する 4.巻 16
10.1039/C9TC06598A  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  1.著者名 Shin-ichiro Kato, Satoshi Jin, Terutaka Kimura, Naoki Yoshikawa, Daiki Nara, Kenji Imamura, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Ryo Katoono, Takeshi Yamanobe, Hiroki Uehara, Yosuke	有 国際共著 該当する 4.巻
10.1039/C9TC06598A  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  1 . 著者名 Shin-ichiro Kato, Satoshi Jin, Terutaka Kimura, Naoki Yoshikawa, Daiki Nara, Kenji Imamura, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Ryo Katoono, Takeshi Yamanobe, Hiroki Uehara, Yosuke Nakamura  2 . 論文標題	有 国際共著 該当する 4.巻 16
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  1 . 著者名 Shin-ichiro Kato, Satoshi Jin, Terutaka Kimura, Naoki Yoshikawa, Daiki Nara, Kenji Imamura, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Ryo Katoono, Takeshi Yamanobe, Hiroki Uehara, Yosuke Nakamura  2 . 論文標題 Trithiazolyl-1,3,5-triazines Bearing Decyloxybenzene Moieties: Synthesis, Photophysical, and	有 国際共著 該当する 4.巻 16 5.発行年
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  1 . 著者名 Shin-ichiro Kato, Satoshi Jin, Terutaka Kimura, Naoki Yoshikawa, Daiki Nara, Kenji Imamura, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Ryo Katoono, Takeshi Yamanobe, Hiroki Uehara, Yosuke Nakamura  2 . 論文標題 Trithiazolyl-1,3,5-triazines Bearing Decyloxybenzene Moieties: Synthesis, Photophysical, and Electrochemical Properties, as well as Self-Assembly Behavior	有 国際共著 該当する 4.巻 16 5.発行年 2018年
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  1 . 著者名 Shin-ichiro Kato, Satoshi Jin, Terutaka Kimura, Naoki Yoshikawa, Daiki Nara, Kenji Imamura, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Ryo Katoono, Takeshi Yamanobe, Hiroki Uehara, Yosuke Nakamura  2 . 論文標題 Trithiazolyl-1,3,5-triazines Bearing Decyloxybenzene Moieties: Synthesis, Photophysical, and Electrochemical Properties, as well as Self-Assembly Behavior 3 . 雑誌名	有 国際共著 該当する 4 . 巻 16 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁
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  1 . 著者名 Shin-ichiro Kato, Satoshi Jin, Terutaka Kimura, Naoki Yoshikawa, Daiki Nara, Kenji Imamura, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Ryo Katoono, Takeshi Yamanobe, Hiroki Uehara, Yosuke Nakamura  2 . 論文標題 Trithiazolyl-1,3,5-triazines Bearing Decyloxybenzene Moieties: Synthesis, Photophysical, and Electrochemical Properties, as well as Self-Assembly Behavior	有 国際共著 該当する 4.巻 16 5.発行年 2018年
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  1 . 著者名 Shin-ichiro Kato, Satoshi Jin, Terutaka Kimura, Naoki Yoshikawa, Daiki Nara, Kenji Imamura, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Ryo Katoono, Takeshi Yamanobe, Hiroki Uehara, Yosuke Nakamura  2 . 論文標題 Trithiazolyl-1,3,5-triazines Bearing Decyloxybenzene Moieties: Synthesis, Photophysical, and Electrochemical Properties, as well as Self-Assembly Behavior 3 . 雑誌名	有 国際共著 該当する 4 . 巻 16 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁
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  1 . 著者名 Shin-ichiro Kato, Satoshi Jin, Terutaka Kimura, Naoki Yoshikawa, Daiki Nara, Kenji Imamura, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Ryo Katoono, Takeshi Yamanobe, Hiroki Uehara, Yosuke Nakamura  2 . 論文標題 Trithiazolyl-1,3,5-triazines Bearing Decyloxybenzene Moieties: Synthesis, Photophysical, and Electrochemical Properties, as well as Self-Assembly Behavior 3 . 雑誌名 Organic and Biomolecular Chemistry	有 国際共著 該当する 4 . 巻 16 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 3584-3595
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  1 . 著者名 Shin-ichiro Kato, Satoshi Jin, Terutaka Kimura, Naoki Yoshikawa, Daiki Nara, Kenji Imamura, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Ryo Katoono, Takeshi Yamanobe, Hiroki Uehara, Yosuke Nakamura  2 . 論文標題 Trithiazolyl-1,3,5-triazines Bearing Decyloxybenzene Moieties: Synthesis, Photophysical, and Electrochemical Properties, as well as Self-Assembly Behavior  3 . 雑誌名 Organic and Biomolecular Chemistry	有 国際共著 該当する 4 . 巻 16 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 3584-3595
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  1 . 著者名 Shin-ichiro Kato, Satoshi Jin, Terutaka Kimura, Naoki Yoshikawa, Daiki Nara, Kenji Imamura, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Ryo Katoono, Takeshi Yamanobe, Hiroki Uehara, Yosuke Nakamura  2 . 論文標題 Trithiazolyl-1,3,5-triazines Bearing Decyloxybenzene Moieties: Synthesis, Photophysical, and Electrochemical Properties, as well as Self-Assembly Behavior 3 . 雑誌名 Organic and Biomolecular Chemistry	有 国際共著 該当する 4 . 巻 16 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 3584-3595
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  1 . 著者名 Shin-ichiro Kato, Satoshi Jin, Terutaka Kimura, Naoki Yoshikawa, Daiki Nara, Kenji Imamura, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Ryo Katoono, Takeshi Yamanobe, Hiroki Uehara, Yosuke Nakamura  2 . 論文標題 Trithiazolyl-1,3,5-triazines Bearing Decyloxybenzene Moieties: Synthesis, Photophysical, and Electrochemical Properties, as well as Self-Assembly Behavior  3 . 雑誌名 Organic and Biomolecular Chemistry  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C80B00471D	有 国際共著 該当する 4 . 巻 16 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 3584-3595 査読の有無
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  1 . 著者名 Shin-ichiro Kato, Satoshi Jin, Terutaka Kimura, Naoki Yoshikawa, Daiki Nara, Kenji Imamura, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Ryo Katoono, Takeshi Yamanobe, Hiroki Uehara, Yosuke Nakamura  2 . 論文標題 Trithiazolyl-1,3,5-triazines Bearing Decyloxybenzene Moieties: Synthesis, Photophysical, and Electrochemical Properties, as well as Self-Assembly Behavior  3 . 雑誌名 Organic and Biomolecular Chemistry	有 国際共著 該当する 4 . 巻 16 5 . 発行年 2018年 6 . 最初と最後の頁 3584-3595

1.著者名	4 . 巻
Tsutomu Ishi-i, Honoka Tanaka, Ryusuke Youfu, Naoya Aizawa, Takuma Yasuda, Shin-ichiro Kato,	43
Taisuke Matsumoto	
2 . 論文標題	5 . 発行年
Mechanochromic Fluorescence Based on a Combination of Acceptor and Bulky Donor Moieties: Tuning	2019年
Emission Color and Regulating Emission Change Direction	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
New Journal of Chemistry	4998-5010
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1039/C8NJ06050A	有
オープンアクセス	国際共著
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	-

1.著者名	4 . 巻
Shin-ichiro. Kato, Haruka Kano, Ken-ichi Irisawa, Naoki Yoshikawa, Ryuichiro Yamamoto, Chitoshi	20
Kitamura, Daiki Nara, Takeshi Yamanobe, Hiroki Uehara, Yosuke Nakamura	
2.論文標題	5 . 発行年
2,4,5,7,9,10-Hexaethynylpyrenes: Synthesis, Properties, and Self-Assembly	2018年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Organic Letters	7530-7534
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acs.orglett.8b03290	有
-	
オープンアクセス	国際共著
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	-

# 〔学会発表〕 計22件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)

1.発表者名

内藤由加子,森口亮,塩田淑仁,吉澤一成,比田井友紀,撹上将規,山延健,上原宏樹,松本泰昌,北村千寿,加藤真一郎

2 . 発表標題

エステルまたはエーテルを架橋部位に有するチエノピロール縮環チアジアゾール誘導体の合成と自己集合

3 . 学会等名

第101日本化学会春季年会

4.発表年

2021年

1.発表者名

森桜,鈴木修一,浅野素子,村田理尚,北村千寿,加藤真一郎

2 . 発表標題

ジフルオレノヘテロール誘導体の合成と物性

3 . 学会等名

第101日本化学会春季年会

4 . 発表年

2021年

1.発表者名 加藤真一郎,松岡孝典,浅野素子,鈴木修一,北村千寿
2 . 発表標題 平面性 N-フェニルフェノチアジン誘導体およびそのラジカルカチオン塩の合成 , 構造および物性
3 . 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 林英輝,宮内秀徳,松本泰昌,中村洋介,浅野素子,北村千寿,加藤真一郎
2 . 発表標題 種々の芳香環が縮環したジシクロペンタ[b,g]ナフタレン誘導体とそのラジカルカチオン塩の合成、構造および物性
3 . 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4.発表年 2019年
1.発表者名 林和宏,金子献吾,松本泰昌,中村洋介,比田井友紀,西條早紀,撹上将規,山延健,上原宏樹,北村千寿,加藤真一郎
2.発表標題 種々のアルコキシベンゼン部位を有するトリチアゾリルトリアジン誘導体の合成と自己集合
3 . 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 森桜,松本泰昌,浅野素子,秋田素子,秋山毅,北村千寿,加藤真一郎
2 . 発表標題 ジフルオレノ[4,3-b:3 ,4 -d]フラン誘導体およびそのラジカルカチオン塩の合成と物性
3 . 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 Shin-ichiro Kato, Takanori Matsuoka, Shuichi Suzuki, Motoko S. Asano, Chitoshi Kitamura
2.発表標題 Bridged N-Phenylphenothiazine: Synthesis, Structures, and Properties of its Neutral and Radical Cationic States
3.学会等名 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds(国際学会)
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 森桜,松本泰昌,浅野素子,秋田素子,秋山毅,北村千寿,加藤真一郎
2 . 発表標題 ジフルオレノ[4,3-b:3 ,4 -d]フラン誘導体の合成と物性
3 . 学会等名 第13回有機 電子系シンポジウム
4.発表年 2019年
1.発表者名 林英輝,宮内秀徳,松本泰昌,中村洋介,浅野素子,北村千寿,加藤真一郎
2 . 発表標題 種々の芳香環が縮環したジシクロペンタ[b,g]ナフタレン誘導体とそのラジカルカチオン塩の合成、構造および物性
3 . 学会等名 第13回有機 電子系シンポジウム
4.発表年 2019年
1.発表者名 林和宏,金子献吾,松本泰昌,中村洋介,比田井友紀,西條早紀,撹上将規,山延健,上原宏樹,北村千寿,加藤真一郎
2 . 発表標題 種々のアルコキシベンゼン部位を有するトリチアゾリルトリアジン誘導体の合成と自己集合
3 . 学会等名 第13回有機 電子系シンポジウム

4 . 発表年 2019年

1.発表者名 林英輝,宮内秀徳,松本泰昌,中村洋介,浅野素子,北村千寿,加藤真一郎
2 . 発表標題 種々の芳香環が縮環したジシクロペンタ[b,g]ナフタレンおよび関連誘導体の合成と物性
3.学会等名 第100日本化学会春季年会
4 . 発表年 2020年
1.発表者名 森桜,松本泰昌,浅野素子,秋田素子,秋山毅,北村千寿,加藤真一郎
2. 発表標題 ジフルオレノ[4,3-b:3 ,4 -d]フランおよび関連誘導体の合成と物性
3 . 学会等名 第100日本化学会春季年会
4 . 発表年 2020年
1.発表者名 内藤由加子,森口亮,比田井友紀,西條早紀,撹上将規,山延健,上原宏樹,松本泰昌,北村千寿,加藤真一郎
2 . 発表標題 柔軟な側鎖を有する置換基を導入したチエノピロール縮環チアジアゾール誘導体の合成と物性
3 . 学会等名 第100日本化学会春季年会
4 . 発表年 2020年
1.発表者名 林和宏,金子献吾,松本泰昌,中村洋介,比田井友紀,西條早紀,撹上将規,山延健,上原宏樹,北村千寿,加藤真一郎
2 . 発表標題 種々のアルコキシベンゼン部位を有するトリチアゾリルトリアジンおよび関連誘導体の合成および自己集合
3 . 学会等名 第100日本化学会春季年会
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 加藤真一郎・加納春華・入澤健一・奈良大樹・山延健・上原宏樹・北村千寿・中村洋介
2 . 発表標題 2,4,5,7,9,10-ヘキサエチニルピレン誘導体の合成,物性,および自己集合
3.学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4 . 発表年 2018年
1 . 発表者名 林和宏・金子献吾・中村洋介・奈良大樹・山延健・上原宏樹・北村千寿・加藤真一郎
2 . 発表標題 アルコキシベンゼン部位を有するトリチアゾリルトリアジン誘導体の合成、物性および自己集合
3 . 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4 . 発表年 2018年
1 . 発表者名 林英輝・宮内秀徳・中村洋介・北村千寿・加藤真一郎
2 . 発表標題 種々の芳香環が縮環したジシクロペンタ[b,g]ナフタレン誘導体の合成と物性
3 . 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4 . 発表年 2018年
1 . 発表者名 林和宏・金子献吾・中村洋介・奈良大樹・山延健・上原宏樹・北村千寿・加藤真一郎
2 . 発表標題 アルコキシベンゼン部位を有するトリチアゾリルトリアジン誘導体の合成、物性および自己集合
3.学会等名 第12回有機 電子系シンポジウム
4 . 発表年 2018年

2. 発表標題 権々の芳香環が縮環したジシクロベンタ[b,g]ナフタレン誘導体の合成と物性  3. 学会等名 第12回有機 電子系シンポジウム  4. 発表年 2018年  1. 残表者名 林和宏・金子献吾・中村洋介・松本泰昌・奈良大樹・山延健・上原宏樹・北村干寿・加藤真一郎  2. 発表標題  アルコキシベンゼン郎位を有するトリチアゾリルトリアジン誘導体の合成、物性および自己集合  3. 学会等名  日本化学会第99春学年会  4. 残表年  2019年  1. 発表者名  林灰輝・宮内秀徳・松本泰昌・中村洋介・北村干寿・加藤真一郎  2. 発表標題  程々の芳香環が循環したジシクロベンタ[b,g]ナフタレン誘導体の合成と物性  3. 学会等名  日本化学会第99春学年会  4. 発表年  2019年  1. 発表者名  本桜・松本泰昌・北村干寿・加藤真一郎
種々の芳香環が縮環したジシクロペンタ[b,g]ナフタレン誘導体の合成と物性  3. 学会等名 第12回有機 電子系シンポジウム  4. 発表年 2010年  1. 発表者名 林和宏・金子献吾・中村洋介・松本泰昌・奈良大樹・山延健・上原宏樹・北村千寿・加藤真一部  2. 発表標題 アルコキシベンゼン部位を有するトリチアゾリルトリアジン誘導体の合成、物性および自己集合  3. 学会等名 日本化学会第99春季年会  4. 発表年 2019年  1. 発表者名 林文雄・宮内秀徳・松本泰昌・中村洋介・北村千寿・加藤真一部  2. 発表標題 種々の芳香環が縮環したジシクロベンタ[b,g]ナフタレン誘導体の合成と物性  3. 学会等名 日本化学会第99春季年会  4. 発表年 2019年  1. 発表者名 本後、松本泰昌・北村千寿・加藤真一郎
第12回有機 電子系シンボジウム  4. 発表年 2018年  1. 発表者名 林和宏・金子献吾・中村洋介・松本泰昌・奈良大樹・山延健・上原宏樹・北村干寿・加藤真一郎  2. 発表標題 アルコキシベンゼン部位を有するトリチアゾリルトリアジン誘導体の合成、物性および自己集合  3. 学会等名 日本化学会第99春季年会  4. 発表年 2019年  1. 発表者名 林英輝・宮内秀徳・松本泰昌・中村洋介・北村干寿・加藤真一郎  2. 発表標題 種々の芳香環が縮環したジシクロベンタ[b,g]ナフタレン誘導体の合成と物性  3. 学会等名 日本化学会第99春季年会  4. 発表年 2019年  1. 発表者名 本様、松本泰昌・北村干寿・加藤真一郎
第12回有機 電子系シンボジウム 4. 発表年 2018年 1. 発表者名 林和宏・金子献吾・中村洋介・松本泰昌・奈良大樹・山延健・上原宏樹・北村干寿・加藤真一郎 2. 発表標題 アルコキシベンゼン部位を有するトリチアゾリルトリアジン誘導体の合成、物性および自己集合 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 4. 発表年 2019年 1. 発表者名 林英輝・宮内秀徳・松本泰昌・中村洋介・北村干寿・加藤真一郎 2. 発表標題 種々の芳香環が稲環したジシクロベンタ[b,g]ナフタレン誘導体の合成と物性 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会 4. 影表年 2019年 1. 発表者名 森桜・松本泰昌・北村干寿・加藤貞一郎
1. 発表者名 林和宏・金子献吾・中村洋介・松本泰昌・奈良大樹・山延健・上原宏樹・北村千寿・加藤真一郎  2. 発表標題 アルコキシペンゼン部位を有するトリチアゾリルトリアジン誘導体の合成、物性および自己集合  3. 学会等名 日本化学会第99春季年会  4. 発表者名 林英雄・宮内秀徳・松本泰昌・中村洋介・北村千寿・加藤真一郎  2. 発表標題 種々の芳香環が縮環したジシクロベンタ[b,g]ナフタレン誘導体の合成と物性  3. 学会等名 日本化学会第99春季年会  4. 発表年 2019年  1. 発表者名 森桜・松本泰昌・北村千寿・加藤真一郎
林和宏・金子献吾・中村洋介・松本泰昌・奈良大樹・山延健・上原宏樹・北村千寿・加藤真一郎  2. 発表標題 アルコキシベンゼン部位を有するトリチアゾリルトリアジン誘導体の合成、物性および自己集合  3. 学会等名 日本化学会第99春季年会  4. 発表有 2019年  1. 発表者名 林英輝・宮内秀徳・松本泰昌・中村洋介・北村千寿・加藤真一郎  2. 発表標題 種々の芳香環が縮環したジシクロベンタ[b,g]ナフタレン誘導体の合成と物性  3. 学会等名 日本化学会第99春季年会  4. 発表年 2019年  1. 発表者名 森桜・松本泰昌・北村千寿・加藤真一郎
アルコキシベンゼン部位を有するトリチアゾリルトリアジン誘導体の合成、物性および自己集合  3 . 学会等名 日本化学会第99春季年会  4 . 発表年 2019年  1 . 発表者名 林英輝・宮内秀徳・松本泰昌・中村洋介・北村千寿・加藤真一郎  2 . 発表標題 種々の芳香環が縮環したジシクロベンタ[b,g]ナフタレン誘導体の合成と物性  3 . 学会等名 日本化学会第99春季年会  4 . 発表年 2019年  1 . 発表者名 森桜・松本泰昌・北村千寿・加藤真一郎
日本化学会第99春季年会  4 . 発表年 2019年  1 . 発表者名 林英輝・宮内秀徳・松本泰昌・中村洋介・北村千寿・加藤真一郎  2 . 発表標題 種々の芳香環が縮環したジシクロベンタ[b,g]ナフタレン誘導体の合成と物性  3 . 学会等名 日本化学会第99春季年会  4 . 発表年 2019年  1 . 発表者名 森桜・松本泰昌・北村千寿・加藤真一郎
2019年         1 . 発表者名         林英輝・宮内秀徳・松本泰昌・中村洋介・北村千寿・加藤真一郎         2 . 発表標題         種々の芳香環が縮環したジシクロペンタ[b,g]ナフタレン誘導体の合成と物性         3 . 学会等名         日本化学会第99春季年会         4 . 発表年         2019年         1 . 発表者名         森桜・松本泰昌・北村千寿・加藤真一郎
林英輝・宮内秀徳・松本泰昌・中村洋介・北村千寿・加藤真一郎  2 . 発表標題 種々の芳香環が縮環したジシクロペンタ[b,g]ナフタレン誘導体の合成と物性  3 . 学会等名 日本化学会第99春季年会  4 . 発表年 2019年  1 . 発表者名 森桜・松本泰昌・北村千寿・加藤真一郎
種々の芳香環が縮環したジシクロペンタ[b,g]ナフタレン誘導体の合成と物性  3 . 学会等名 日本化学会第99春季年会  4 . 発表年 2019年  1 . 発表者名 森桜・松本泰昌・北村千寿・加藤真一郎
日本化学会第99春季年会 4 . 発表年 2019年 1 . 発表者名 森桜・松本泰昌・北村千寿・加藤真一郎
2019年 1 . 発表者名 森桜・松本泰昌・北村千寿・加藤真一郎
森桜・松本泰昌・北村千寿・加藤真一郎
DV. → IX DX
2 . 発表標題 酸素原子を含む縮合多環キノイド化合物の合成と物性
3 . 学会等名 日本化学会第99春季年会
4 . 発表年 2019年

٢	図書 🗎	1 計∩件	
		= ()1 <del> +</del>	

# 〔産業財産権〕

	侀	

「属機関テータペース】nttp://db.spins.usp.ac.jp/ntml/200000362_ja.ntml F究者個人ホームページ】https://shin-ichiro.weebly.com/	
	ļ
	ļ

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			

## 7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
米国	University of Oregon			
スペイン	University of Malaga	Universidad de Valencia		