科学研究費補助金研究成果報告書

平成25年6月14日現在

機関番号: 32606

研究種目:基盤研究(B) 研究期間:2009~2012 課題番号:21350025

研究課題名(和文)次元拡張型へテロ-π共役分子群の創製

研究課題名 (英文) Creation of Multi-dimensionally Extended Hetero-π Conjugate Molecules

研究代表者

川島 隆幸 (KAWASHIMA TAKAYUKI)

学習院大学・理学部・教授 研究者番号:80011766

研究成果の概要 (和文): 7 へテロ原子を $^{\pi}$ 共役系に組み込んだディスク状へテロ- $^{\pi}$ 共役分子として、湾曲型 $^{\pi}$ 共役分子として知られているスマネンにケイ素、スズ、リンといったヘテロ原子を導入したトリヘテラスマネンを合成した。また、スターバースト型の 3 次元構造を有する $^{\pi}$ 拡張スピロビヘテラフルオレンを合成した。これらの次元拡張型ヘテロ- $^{\pi}$ 共役分子は、良好な青色発光特性や二光子吸収断面積を有することを明らかにした。

研究成果の概要 (英文): Triheterasumanenes, which are heteroatom analogues of bowl-shaped sumanene, containing heteroatoms such as Si, Sn, and P atoms were synthesized as disc-shaped hetero π -conjugate molecules. As starburst-type hetero π -conjugate molecules, oligo (phenylenevinylene) - substituted spirobiheterafluorenes bearing Si or P at the molecular centers were synthesized. These multi-dimensionally extended hetero π -conjugate molecules were found to show interesting properties such as intense blue-light emission and two-photon absorption.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合 計
2009 年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
2010 年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2011 年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野:化学

科研費の分科・細目:基礎化学・有機化学

キーワード:合成化学、光物性、複合材料・物性、典型元素化学、ヘテロ-π共役分子

1. 研究開始当初の背景

従来のπ共役系化合物に、ホウ素、ケイ素、リンなどの典型元素を組み込んだ化合物はヘテロ-π共役化合物として知られ、π共役系と典型元素の原子軌道とが効果的に相互作用することによって優れた物性を発現することが知られている。実際にπ共役拡張型のシロールやホスホールが有機 EL 素子などに応用されており、次世代の有機機能性材料として盛んに研究が進められている。

我々はこれまでに、窒素からホウ素への分子内配位による π 系の平面固定を活用した蛍光性アゾベンゼンや、含ホウ素 π 共役系化合物であるジベンゾヘテラボリン類を合成し、これらの π 共役系をラダー型に伸張した化合物群の合成に取り組んできた。しかしながらこうした一次元的な π 拡張戦略では、分子サイズが大きくなるにつれ合成が困難になるとともに、有効共役長の頭打ち等の問題点に直面したことから、新しい π 電子系の分子設計の必要性を感じた。すなわち、従来の

ような 1 次元的な共役系の伸張ではなく、2 次元の平面的な共役系の拡張や、3 次元の空間的な拡張を施した分子群の開発である。

最近我々は、 π 電子系材料の基本骨格として汎用されるジベングシロール(シラフルオレン)の新たな合成法として、sila-Friedel-Crafts 反応を開拓し、様々な π 拡張ジベングシロールの合成に適用している。本反応のさらなる展開として、トリフェニマンの3つの周縁部にシロール骨格をおして、トリフェニマンの3つの周縁部にシロール骨格をあり、この化合物は母体のトリフェニレンに近領域を行った。興味深いことに、吸収および蛍光を安定な一電子還元体の生成など、1次元 π 拡張型のジベングシロール誘導体には見られない特異な性質を有することを見出している。

また、3 次元的な共役拡張分子に関する予備的検討として、アルケニル基が置換したスピロビホスホニウム塩において、長波長領域に強い光吸収が観測されたことから、3次元的π共役系への高周期典型元素の導入が光物性向上につながることが示唆された。

これらの知見から、本研究課題で主題とする「2次元的または3次元的に拡張したヘテロー π 共役化合物群を創製」は、一次元に π 共役系を伸長させた既存のヘテロ π 共役化合物にはない光・電子物性を獲得するのに極めて有効であると考えた。

2. 研究の目的

(1) 本研究計画は、2次元的または3次元的な構造を有する拡張 π 共役電子系に対し典型元素を導入した次元拡張型へテロ $-\pi$ 共役化合物を創製することで、高度に非局在化した π 電子と典型元素固有の性質との相乗効果を活用した新規な光・電子物性の発現を用数とした。本研究で合成する次元拡張型の1次元的な拡張 π 共役系化合物とは異なり、それぞれの次元拡張性に基づいた性質と、典型元素固有の性質を有機的に結合することによって従来にはない機能の発現が期待できる。

具体的には、筆者らがこれまでに行なってきたへテロー π 共役化合物に関する研究をさらに発展させ、以下の(2)および(3)に示す次元拡張型へテロー π 共役化合物の合成と物性解明を行う。本研究計画の成果を総括することで、典型元素と π 電子系の相乗効果に基づいた有機機能性材料の開発における新たな分子設計指針を提示する。さらに、ユビキタス典型元素を積極的に利用した機能性材料開発に展開させることで、資源枯渇に対応するための希少元素代替戦略への貢献を図る。(2)2次元的拡張へテロー π 共役分子の合成

① 分子内 N→B 配位結合を鍵とした平面へ

テロπ電子系化合物の創製を行う。平面分子構造の形成に配位結合を利用することで、π系の骨格構築を簡便化するとともに、π共役系の LUMO 準位の低下、発光強度の増強といった物性の向上を目的とする。

② ディスク状 π 共役骨格に種々の典型元素を組み込んだ平面型へテロ $-\pi$ 共役化合物の合成を行う。母体骨格には、有機電子材料や液晶材料として汎用されているトリフェレンを選定し、分子周縁部にユビキタス典型元素を導入することでディスク状へテロ π 共役化合物であるトリヘテラスマネンを合成する。縮環により共役系を完全に平面固定化することで、 π 電子系と周縁部の典型元素との効率的な相互作用を可能にし、光・電子物性の向上を目指す。

(3)3次元的拡張ヘテロ-π 共役分子の合成

3 次元的なヘテロ-π共役系の基本骨格としてジベンゾヘテロールに着目し、これを立体的に連結したスピロビヘテラフルオレンをコアに有するスターバースト型分子を合成する。スターバースト型分子の周縁部にはオリゴ(フェニレンビニレン)基などの共役置換基を導入することで、分子の周縁部とコアとのドナー・アクセプター相互作用による新規光物性の発現を図る。

3. 研究の方法

(1) 2 次元的拡張ヘテロ- π 共役分子の合成
① <u>分子内 N→B 配位結合を活用した平面ヘテ</u>ロ- π 共役化合物の合成

トリアジン誘導体 1 を臭素-リチウム交換 反応によりトリリチオ化した後、ホウ素導入 試剤を作用させて官能基変換することで、三 点で $N\rightarrow B$ 配位結合が形成された化合物 2 を 合成した。化合物 2 の分子構造を 1H , ^{11}B , ^{13}C NMR スペクトルによって調べ、 $N\rightarrow B$ 配位結 合の形成の有無を明らかにした。その結果に 基づいて、 $N\rightarrow B$ 配位結合による π 系の平面 固定化がヘテロ π 共役系の物性に与える影

響を、明確化しようとした。

②トリヘテラスマネンの新規合成法の開発

独自に開発した sila-Friedel-Crafts 反応を活用することで、トリシラスマネンの合成に成功している(発表論文 16)。しかし、この反応はケイ素上置換基の種類に敏感であることに加え、他の典型元素への適用が困難であるため、トリヘテラスマネン骨格の新規合成法を開発した。

まず、リンなどの典型元素への適用を念頭において、ラジカル環化反応によるトリヘテラスマネン合成を検討した。ラジカル反応は水の影響を受けにくく、官能基許容性も高いことから、ラジカル環化によるトリヘテラスマネン骨格構築は有用な合成法となりうる。リン置換ビフェニル3のラジカル環化によるジベンゾホスホール誘導体4の合成をモデル反応として、環化反応条件の最適化を行った。最適化された反応条件を用いて、トリホスファスマネン5の合成を検討した。

また、多様な典型元素 を導入可能なトリヘテ ラスマネン合成法とし て、ヘキサアルコキシト リフェニレンのヘキサ リチオ体 6 を鍵試剤と した三重環化反応につ

いても検討を行った。導入する典型元素の違いによる性質の変化について系統的な知見を得るために、合成したトリヘテラスマネン類の構造、光・電子物性を明らかにした。 (2) 3 次元的拡張ヘテロ-π 共役分子の合成

3 次元的なドナー・アクセプター相互作用による電気八重極子形成を狙い、中心部にアクセプターであるスピロ型ジベンゾへテロールを、周縁部にドナーとしてアミノ基を配置し、両者を π スペーサーであるオリゴ(フェニレンビニレン)基で連結したスターバースト型分子を合成した。ビフェニル誘導体7をジリチオ体へ変換し、ケイ素またはリンを有するスターバースト型分子8を合成した。

次に、π共役系の構造制御を簡便化するために、コアであるスピロ型ジベンゾへテロールに臭素置換基を導入した誘導体 9 を調製し、種々のπ共役置換基とのカップリング反応によるスターバースト型分子の新規合成法の開発も検討した。合成したスターバースト型分子に関して、中心元素や共役系の違いによる光物性の変化について系統的に明らかにするために、光学スペクトル測定および非線形光学効果測定を行った。

また、電荷配置を逆転したスターバースト

型分子として、中心元素がホウ素であるπ拡 張ボラートの合成を行った。電荷分布と光物 性の関係を各種スペクトル測定から明確化 するために、各種スペクトル測定を行った。

4. 研究成果

(1) 2 次元的拡張ヘテロ- π 共役分子の合成
① <u>分子内 N→B 配位結合を活用した平面ヘテ</u>ロ- π 共役化合物の合成

トリアジン誘導体 1 は、2-ブロモベンゾニトリルの酸性条件での環化三量化により得られた。化合物 1 から調製したトリリチオ体に対し、ホウ素導入試剤としてホウ酸トリメチルを作用させ、引き続く酸処理の後にピナコールと縮合させることで、ホウ素化トリアジン 10 の合成に成功した。化合物 10 は、溶液中で明確な分子内 $N\to B$ 配位結合を有しておらず、その原因はホウ素部位のルイス酸性の不足であると考えられる。今後はホウ素とに電子求引性官能基(C_6F_5 基など)を導入することで $N\to B$ 配位結合を強固にし、目的の平面 π 共役骨格の安定化を図る。

$$\begin{array}{c|c}
B & B \\
N & N
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
B & B \\
\hline
10
\end{array}$$

② トリヘテラスマネンの新規合成法開発

ラジカル開始剤を種々検討した結果、3 に対し空気中でトリエチルボランを作用させるという簡便な操作でラジカル環化が進行し、ジベンゾホスホール 4 が得られることを見出した。このラジカル環化反応の応用例して、2 つのホスホールユニットを連結したラダー型共役系化合物である 11 および 12 の合成を行った。複数のジベンゾホスホールユニットを縮環したラダー型化合物は、これらが初めての例である。化合物 11 は強い青色蛍光を示し、有機発光材料としての利用が期

待される。次に、ラジカル環化によるトリホスファスマネン5の合成を検討したが、目的とした5ではなく、リン置換基が一つ減少し

た二重環化体 13 が生成した。

次に、ヘキサアルコキシトリフェニレンの ヘキサリチオ体6を鍵試剤とした三重環化反 応を検討し、従来法では合成が困難であった トリシラスマネン誘導体 14a の合成に成功し た。この合成法をトリスタンナスマネン 15 およびトリホスファスマネン5の合成に適用 したところ、いずれの場合にも目的のディス ク状分子が中程度の収率で得られた。結晶構 造解析から、本研究で合成したトリヘテラス マネン類はいずれも平面ディスク状分子で あり、湾曲したπ電子系を持つスマネンとは 大きく異なった分子構造を有することを明 らかにした。なお、トリシラスマネン 14 に ついては、溶液中・固相のいずれの場合にも 強い青色蛍光発光が観測され、トリシラスマ ネン構造が有機発光材料の基礎骨格として 有用であることが分かった(発表論文12)。

本研究で開発したトリヘテラスマネンの新規合成法は、筆者の sila-Friedel-Crafts 反応を活用したトリシラスマネン合成(発表論文16)と、斎藤らの合成報告に次ぐものである。これらの合成法によって様々な置換基を有するトリヘテラスマネン誘導体の合成が可能となった。

(2) 3 次元的拡張ヘテロ-π 共役分子の合成

ビフェニル誘導体7から調製したジリチオ 体に対し、SiCl₄またはP(O)(OPh)₃を作用させ ることで、ケイ素またはリンを中心元素とし たスターバースト型のヘテロ-π共役分子 16-18 の合成に成功した。これらの化合物は 近赤外領域で二光子吸収を示した。特に、リ ンを中心元素とした化合物 18 の二光子吸収 断面積は、オリゴ(フェニレンビニレン)型の 色素としては比較的大きなものであり、スタ ーバースト型の構造と電子求引性の典型元 素の組み合わせが非線形光学効果の向上に 有用であることが示唆された(発表論文17)。 また、π共役系の置換位置の異なる対照化合 物 19 および 20 では、16 に比べ吸収・発光 波長の長波長シフト、吸収係数および発光量 子収率の増大が見られ、π電子系がより効果 的に拡張されていることを明らかにした(発 表論文10)。

合成の汎用性を目指した別経路開拓のため、分子周縁部にカップリング反応の起点としてホルミル基やブロモ基を持つ21-23を合成した。また、電荷分布を逆転した八重極と型分子の形成を狙い、中心元素をホウ素としたスターバースト型分子の合成中間体の周縁部に共役置換基を導入することで、様々なスターバースト型分子を合成し、置換基や元素の違いによる光物性の変化について系統的な知見を得る。

(3) その他

ラダー型の含ホウ素 π 共役分子である **25** および **26** の合成に成功した。化合物 **25** では、 2 つのホウ素原子の相乗効果によって、フッ化物イオンの高効率蛍光センシングが可能であることを見出した。 また、**26** の HOMO-LUMO ギャップはテトラセンと同程度に縮小しており、BN 環を通して効果的な π 拡張が起こることを明らかにした。

$$\begin{array}{c|c}
Mes & Mes \\
B & B & Mes \\
Mes & Me \\
Mes & Me
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
Me & Me \\
Me & Me
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
Me & Me \\
Me & Me
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
Me & Me \\
Me & Me
\end{array}$$

以上、本研究課題では多様な 2 次元的または 3 次元的なヘテロ- π 共役分子の合成に成功し、これらが青色発光や、二光子吸収などの優れた光学特性を持つことを明らかにした。本研究の成果を論文や国内外のシンポジウムで発表することを通して、基礎的な典型元素化学から材料化学に至る幅広い分野に大きな貢献ができたと考えている。

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30件)

- 1. N. Kano, M. Yamamura, X. Meng, T. Yasuzuka, and <u>T. Kawashima</u>, "Different Coordination Modes of 2-(Diphenylphosphino)azobenzenes in Complexation with Hard and Soft Metals", *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 11491-11496 (DOI: 10.1039/C2DT31494K). (查読有)
- H. Arii, M. Matsuo, F. Nakadate, <u>K. Mochida</u>, and <u>T. Kawashima</u>, "Coordination of a Chiral Tin(II) Cation Bearing a Bis(oxazoline) Ligand with Tetrahydrofuran Derivatives", *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 11195-11200 (DOI: 10.1039/C2DT31187A). (查読有)
- 3. N. Kano, K. Yanaizumi, X. Meng, and <u>T. Kawashima</u>, "Control of Reactivity of Phosphine Imides by Intramolecular Coordination with an Organoboryl Group", *Heteroat. Chem.*, **2012**, *23*, 429-434 (DOI: 10.1002/hc.21033). (查読有)
- 4. H. Arii, T. Amari, <u>J. Kobayashi, K. Mochida,</u> and <u>T. Kawashima</u>, "Low-Coordinated Germanium(II) Centers Within Distorted Axially Chiral Seven-Membered Chelates: Setero- and Enantioselective Cycloadditions", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 6738-6741 (DOI: 10.1002/anie.201201566). (查読有)
- N. Kano, A. Furuta, T. Kambe, J. Yoshino, Y. Shibata, <u>T. Kawashima</u>, N. Mizorogi, and S. Nagase, "2,2'-Diborylazobenzenes with Double N-B Coordination: Control of Fluorescent Properties by Substituents and Redox Reactions", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 1584-1587 (DOI: 10.1002/ejic.201200069). (查読有)
- 6. M. Yamamura, <u>N. Kano</u>, and <u>T. Kawashima</u>, "Control of the Equilibrium between 2-Phosphinoazobenzenes and Inner Phosphonium Salts by Heat, Solvent, Acid, and Photoirradiation", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2012**, 85, 110-123 (DOI: 10.1246/bcsj.20110259). (查読有)
- H. Itoi, T. Kambe, N. Kano, and T. Kawashima, "Synthesis and Properties of Water-soluble Fluorescent 2-Borylazobenzenes Bearing Ionic Functional Groups", Inorg. Chim. Acta, 2012, 381, 117-123 (DOI: 10.1016/j.ica.2011.07.053). (查読有)
- 8. H. Arii, F. Nakadate, <u>K. Mochida</u>, and <u>T. Kawashima</u>, "Enantiomeric Germanium(II) Cations Functionalized by Bis(oxazoline) Derivatives Coordinative to a Lewis Base", *Organometallics*, **2011**, *30*, 4471-4474 (DOI: 10.1021/om200149a). (查読有)
- 9. M. Yamamura, N. Kano, and T. Kawashima, "Formation of a Cyclic Bis(iminophos-

- phorane) from a 2,2'-Bis(phosphino)-azobenzene via N=N Bond Cleavage", *Heteroat. Chem.*, **2011**, 22, 301-306 (DOI: 10.1002/hc.20680). (査読有)
- 10. <u>T. Agou</u>, Md. Delwar Hossain, and <u>T. Kawashima</u>, "Synthesis, Optical Properties, and Theoretical Investigation of Silafluorenes and Spirobisilafluorenes Bearing Electron-Donating Aminostyryl Arms around a Silafluorene Core", *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 368-375 (DOI: 10.1002/chem.200901481). (查読有)
- 11. <u>T. Agou</u>, H. Arai, and <u>T. Kawashima</u>, "Synthesis, Structure, and Properties of a Dinaphthoazaborine", *Chem. Lett.*, **2010**, *39*, 612-613 (DOI: 10.1246/cl.2010.612). (査読有)
- 12. S. Furukawa, <u>J. Kobayashi</u>, and <u>T. Kawashima</u>, "Application of the Sila-Friedel-Crafts Reaction to the Synthesis of π-Extended Silole Derivatives and Their Properties", *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 9329-9336 (DOI: 10.1039/C0DT00136H). (査読有)
- 13. <u>T. Agou</u>, M. Sekine, and <u>T. Kawashima</u>, "Stepwise Synthesis and Properties of a 9,10-Dihydro-9,10-diboraanthracene", *Tetrahedron Lett.*, **2010**, *51*, 5013-5015 (DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.07.068). (查読有)
- 14. <u>J. Kobayashi</u>, T. Kushida, and <u>T. Kawashima</u>, "Control of the Fluorescent Properties of a Divalent Tin-Dipyromethene", *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 10836-10837 (DOI: 10.1021/ja904470m). (査読有)
- 15. J. Yoshino, N. Kano, and T. Kawashima, "Fluorescence **Properties** of Simple *N*-Substituted Aldimines with B-N Their Fluorescence Interaction and Quenching by a Cyanide Ion", J. Org. Chem., 2009, 74, 7496-7503 (DOI: 10.1021/jo901769c). (査読有)
- 16. S. Furukawa, J. Kobayashi, <u>T.</u> and "Development Kawashima, of a Sila-Friedel-Crafts Reaction and Its Application to the Synthesis of Dibenzosilole Derivatives", J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 14192-14193 (DOI: 10.1021/ja906566r). (査 読有)
- 17. <u>T. Agou</u>, Md. Delwar Hossain, <u>T. Kawashima</u>, K. Kamata, and K. Ohta, "Two-photon Absorption Properties of Heterafluorenes and Spirobiheterafluorenes Bearing Aminostyryl Arms", *Chem. Commun.*, **2009**, 6762-6764 (DOI: 10.1039/B912745C). (查読有)
- T. Agou, T. Kojima, J. Kobayashi, and T. Kawashima, "Synthesis of π-Conjugated Dendrimers Based on Azaborines", Org. Lett.,

2009, *11*, 3534-3537 (DOI: 10.1021/ol901035d). (査読有)

〔学会発表〕(計55件)

- 1. <u>J. Kobayashi</u>, S. Furukawa, M. Shirokawa, and <u>T. Kawashima</u>, "Synthesis and Optical Properties of Heavier Group 14 Element Analogues of Sumanene", The 4th Asian Silicon Symposium (ASiS-4), 2012年10月22日, つくば
- 2. <u>T. Kawashima</u>, "Umpolung of a Hydrogen Atom of Water Utilizing Hexacoordinated Dihydrophosphates", 2012 Zhengzhou Chemistry Workshop (VI), 2012年9月17日, Zhengzhou, China (招待講演)
- 3. T. Kawashima, K. Yanaizumi, X. Meng, and N. Kano, "Synthesis, Structures, and Reactions of *tert*-Butyliminodiphenyl-(2-silylphenyl)phosphoranes", The 19th International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC-2012), 2012年7月12日, Rotterdam, The Netherlands
- 4. T. Kawashima, S.-y. Nakafuji, A. Yatabe, and J. Kobayashi, "Formation and Electrondonating Ability of a Cyclic Amino(Sulfur Ylide)Carbene", The 25th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-25), 2012年6月26日, Czestochowa, Poland
- N. Kano, H. Itoi, T. Kambe, and <u>T. Kawashima</u>, "Synthesis and Optical Properties of Water-soluble Fluorescent Azobenzenes", The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-10), 2012年5月22日, 京都
 T. Kawashima, "Heteroatom Chemistry in
- 6. <u>T. Kawashima</u>, "Heteroatom Chemistry in Asia; Past, Present and Future", The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-10), 2012年5月22日,京都(招待講演)
- 7. H. Arii, T. Amari, <u>T. Kawashima</u>, and <u>K. Mochida</u>, "Stereoselective Cycloaddition of a 7-Membered Germylene with a Diaminobiphenyl Backbone", The 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-10), 2012年5月21日,京都
- 8. <u>T. Kawashima</u>, "Chemistry of Highly Coordinated Silicon Compounds", The First Annual Meeting of the Korean Silicon Society, 2012年2月23日, Seoul, Korea (招待護海)
- 9. T. Kawashima, "Umpolung of a Hydrogen Atom of Water Utilizing Hexacoordinated Dihydrophosphates and Its Application to One-pot Deuteride Reduction of Carbonyl Compounds", International Congress on Organic Chemistry dedicated to the 150th Anniversary of the Butlerov's Theory of Chemical Structure of Organic Compounds, 2011年9月20日, Kazan, Russia (招待講演)
- 10. N. Kano, N. Yoshinari, T. Kawashima, M. Enomoto, A. Okazawa, N. Kojima, J.-D. Guo, and S. Nagase, "Synthesis and Structures of Anionic Iron Complexes Bearing a Pentacoordinated Silicon and Germanium Atom", 16th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS-XVI), 2011年8月16日, Hamilton, Canada

- 11. <u>T. Kawashima</u>, "Creation of Functional Molecules Utilizing Characteristics of Boron", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), 2010年12月15日,Hawaii, USA (招待講演)
- 2010年12月15日, Hawaii, USA (招待講演) 12. 川島隆幸, "ホウ素の特性を活用した機能性典型元素化合物の創製",第7回有機元素化学セミナー, 2010年11月1日, 京都(招待講演)
- 13. <u>T. Kawashima</u>, "Development of a Sila-Friedel-Crafts Reaction and Its Application to the Synthesis of Dibenzosilole Derivatives", The 3rd Asian Silicon Symposium (ASiS-3), 2010年10月18日, Hangzhou, China(招待講演)
- 14. <u>T. Kawashima</u>, "Chemistry of Fourmembered Ring Compounds Containing a Hypervalent Sulfur Atom and a Heteroatom at the Neighbor Positions", The 24th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur (ISOCS-24), 2010年7月28日, Florence, Italy (招待講演)
- 28日, Florence, Italy (招待講演) 15.川島隆幸, "ホウ素の特性を活用した機能性分子の創製", 第20回基礎有機化学討論会, 2009年9月29日, 桐生(招待講演) [図書](計2件)
- 1. 小林潤司(分担執筆), "高次π空間の創発と機能開発",シーエムシー出版,2013,245.
- 2. <u>狩野直和</u>, 川島隆幸, "ヘテロ元素の特性 を活かした新機能材料", シーエムシー出 版, 2010, 8.

[その他]

ホームページ等

http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/hetero/ind ex.html (2010 年 3 月 31 日まで)

- 6. 研究組織
- (1)研究代表者

川島 隆幸(KAWASHIMA TAKAYUKI)

学習院大学・理学部・教授

研究者番号:80011766

(2)研究分担者

持田 邦夫 (MOCHIDA KUNIO)

学習院大学・理学部・教授

研究者番号: 20118722

(3)研究分担者

狩野 直和 (KANO NAOKAZU)

東京大学・大学院理学系研究科・准教授

研究者番号:00302810

(4)研究分担者

小林 潤司 (KOBAYASHI JUNJI)

国際基督教大学・教養学部・准教授

研究者番号:90334242

(5)研究分担者

吾郷 友宏 (AGOU TOMOHIRO)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号:90466798