

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24655037

研究課題名(和文)「一電子結合」ラジカルカチオンで展開する新しい化学結合論への挑戦ー

研究課題名(英文) "One-Electron Sigma Bond" - A Challenge to a New Theory of the Chemical Bond Developed by Using Radical Cations

研究代表者

池田 浩 (Ikeda, Hiroshi)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30211717

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：一電子結合を実験的に証明するために、本研究では様々な条件下でカゴ型化合物1の電子移動反応を検討した。トリル基をもつ1bのレーザーフラッシュフォトリシスを光誘起電子移動条件下で行うと、一電子結合を有するラジカルカチオン中間体の吸収スペクトルが期待通りに観測された。

一方、一電子酸化剤であるアミニウム塩(4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>+SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>を用いた、トリフェニルアミン部をもつ1dの電子移動反応では、一電子結合を有する安定なラジカルカチオン1d<sup>+</sup>の塩1d<sup>+</sup>+SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>の生成が期待された。しかし実際には、全く別構造のフェノウムイオン含有塩5d-Cl+SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>が高収率で生成した。

研究成果の概要(英文)：In this work, to prove the one-electron bond experimentally, electron-transfer reactions of cage compounds 1 were examined under various conditions.

In laser flash photolysis of 1b having tolyl groups, under photoinduced electron-transfer conditions, an absorption spectrum of the radical cation intermediate having a one-electron bond 1b<sup>+</sup> was observed successfully, as expected.

On the other hand, it was expected that 1d<sup>+</sup>+SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>, a salt of a stable radical cation 1d<sup>+</sup> having a one-electron bond, would be produced in an electron-transfer reaction of 1d having the triphenylamine moiety by using aminium salt (4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>+SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup> as a one-electron oxidant. In fact, however, a phenolate-ion containing salt 5d-Cl+SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>, which is totally different from 1d<sup>+</sup>+SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>, was unexpectedly produced in a high yield.

研究分野：有機化学

キーワード：有機化学 電子移動反応 光化学反応 レーザーフラッシュフォトリシス 熱ルミネッセンス 過渡吸収 ラジカルカチオン塩 DFT計算

### 1. 研究開始当初の背景

有機ラジカルイオン，とりわけラジカルカチオンは，質量分析から有機合成，あるいは有機 EL にまで登場する重要な化学種であるが，その分子構造と電子構造は多様で，謎も多い．例えば 1,2-ジアリールエタン型分子(図 1) のラジカルカチオンは，反応初期に「一電子結合」状態を呈し，これが化学結合論や動的分子理論(電子波束論)を理解する上での重要な「電子の動き」を描写すると考えられている．また，物理化学研究の世界的潮流の一つとして，化学結合における電子の動きや分布が注目されている．しかし，実際に観測された例は，いわゆるバナナ結合あるいはタウ結合と呼ばれる特殊な結合をもつシクロプロパン誘導体の例を除いて，国内外を通じて全くない．一方，我々は既に 1,2-ジアリールエタン骨格をもつ幾つかの基質のレーザーフラッシュフォトシス(LFP)を用いた光誘起電子移動反応を行い，発生する分離型ラジカルカチオンの吸収スペクトルの観測と，理論上最大の軌道相互作用の発現を見出すなど，興味深い知見を得ていた．

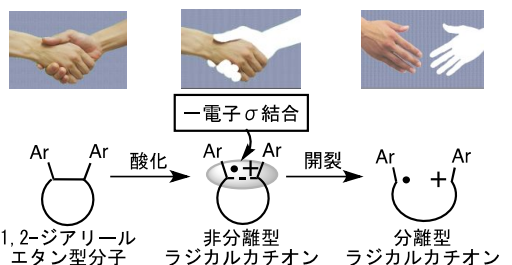


図 1. 「一電子結合」を有する非分離型ラジカルカチオンの生成.

### 2. 研究の目的

上述の現状に鑑み，「一電子結合」という，誰もが想定するが未だ確実に観測されたことのない化学種の発生，観測，単離，特徴解明に初めて挑戦したのが本研究である．

具体的には，ジアリール置換したかご型化合物 1 (図 2) を用いて次の課題の研究を行う．

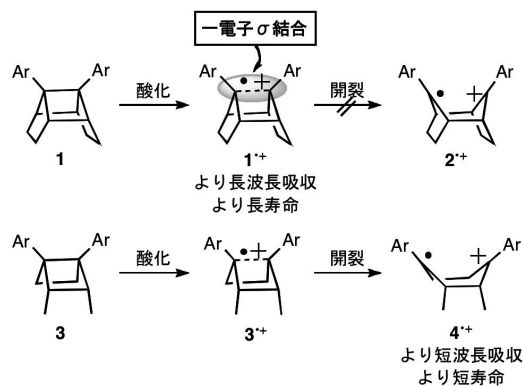
#### 課題 (1)

「一電子結合」を有するラジカルカチオンの分光学的実験観測と理論的評価

#### 課題 (2)

「一電子結合」を有するラジカルカチオン塩の単離と理論的評価

即ち，「一電子結合」を有する有機ラジカルカチオン  $1^{+\bullet}$  を発生させ，その観測を行うと共に，最終的にはそれらを有機塩として世界で初めて単離することを目標とする．いわば，静的な安定分子と動的な不安定(高反応性)ラジカルカチオンの境界領域における多様な化学結合を開拓し，Pauling 以来の化学結合論と動的分子理論(電子波束論)における「電子の動き」の研究に新しい一頁を加え，新展開を図ることが本研究の目的である．



Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (Ph, a), p-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (Tol, b), p-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (An, c), etc.

図 2. (上) かご型基質 1 から生成する「一電子結合」を有する非分離型ラジカルカチオン  $1^{+\bullet}$ . (下) 比較基質 3 から最終的に生成する分離型ラジカルカチオン  $4^{+\bullet}$ .

### 3. 研究の方法

研究開始当初は下記の研究方法を計画した．しかし，実験は予想外の結果を与え，研究は予期せぬ方向に展開した．それに伴う方法の変更については次項で述べる．

平成24年度：主に課題(1)について，次の  
を行う．

基質合成

- 基質 1 および比較化合物 3 の各種アリール誘導体の合成

LFP 法による過渡吸収観測

- YAG レーザー (355 nm 励起) を用いた光誘起電子移動反応によるラジカルカチオンのナノ秒過渡吸収スペクトルの観測

- メタノールなどの求核剤を用いた捕捉反応に基づいたラジカルカチオンの電子的な構造についての検討

平成25年度：課題(1)について ~ と，  
項目(2)の ~ を行う．

線およびX線誘起熱ルミネッセンス

- 発光種の前駆体であるラジカルカチオンの構造の実験的決定

ラジカルカチオン塩の単離

- アミニウム塩や電解反応による基質 1 の一電子酸化で，ラジカルカチオン塩  $1^{+\bullet}X^-$  を調製，単離

X線結晶構造解析と ESR 測定

- 基質 1 および塩  $1^{+\bullet}X^-$  の X線結晶構造解析による「一電子結合」の確認

- ESR 測定による電子構造の解明

理論化学計算

- 密度汎関数理論 (DFT) 法による  $1^{+\bullet}X^-$  の分子構造と電子構造 (図 6) の解明と各種実験結果との比較．

- Atoms in Molecules (AIM) 解析による，炭素原子間の求引的相互作用の定量的評価

平成 26 年度：課題(1)について ~ と，  
項目(2)について②~ ~ を行う．

「一電子結合」に関する議論

- 広島大学の山本陽介教授と AIM 解析の結果を中心とする議論

#### 4. 研究成果

平成 24 年度には、まず基質 **1a-c** の LFP を行って過渡吸収を観測し、基質 **3a-c** から生成するラジカルカチオン **3a-c<sup>+</sup>** とそれらと比較して、「一電子結合」を有するラジカルカチオン **1a-c<sup>+</sup>** に帰属した (図 3)。また理論化学計算によってその帰属の妥当性を得た (図 4)。

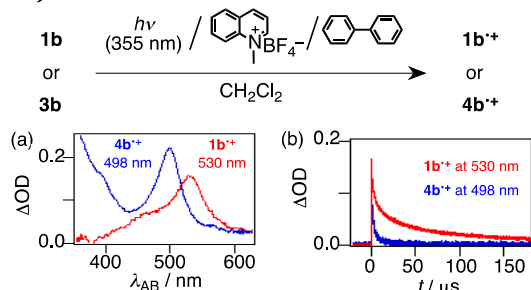


図 3. 基質 **1b** および **3b** から得られた LFP の結果。

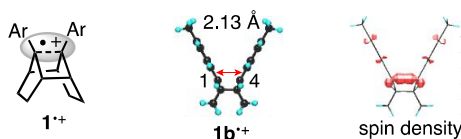


図 4. 基質 **1b<sup>+</sup>** の DFT 計算による分子構造および電子状態の評価 (Ar = *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, **b**)。

次に、トリフェニルアミン骨格を有する新規化合物 **1d** の基質合成を行い、LFP 法による過渡吸収観測を検討したが、得られた知見は最新の DFT 計算でも予期できないものであった。つまり、**1d<sup>+</sup>** は、DFT 計算では一電子結合性をもちつつもアミニウムイオンとしての性質が強いことから (図 5)、**1a-c<sup>+</sup>** 以上に長寿命で、少なくともナノ秒時間分解能をもつ LFP ではその存在を確認できるほどの寿命をもつと予想された。しかし、実際に発生した **1d<sup>+</sup>** は、ナノ秒未満の短寿命性・高反応性の反応中間体であることが実験で確かめられた (図 6)。これらの結果は、最終目標である課題 (2) 「一電子結合」を有するラジカルカチオン塩 **1d<sup>+</sup>X<sup>-</sup>** の単離、のための分子設計と理論的評価に大きな知見を与えた。

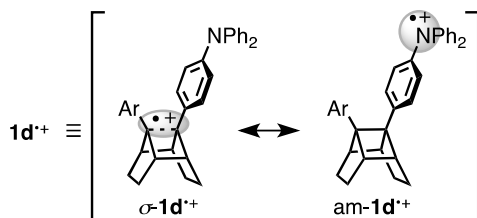


図 5. **1d<sup>+</sup>** の共鳴構造式 (Ar = *p*-Ph<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)

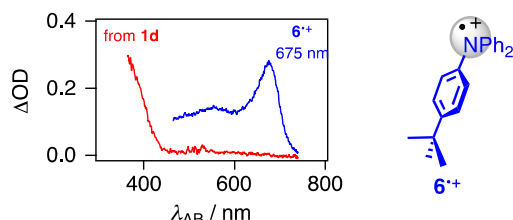


図 6. 基質 **1b** および **6** から得られた LFP の結果。

平成 25 年度には、アミニウム塩 (*p*-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup> を用いた基質 **1** の一電子酸化反応を塩化メチレン中で行った。その結果、フェノニウムイオンを部分構造とするラジカルカチオン中間体の分子内捕捉反応を見出し、最終的には特異な橋掛け構造を有するイミニウム塩 **5d-Cl<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>** (赤褐色, λ<sub>AB</sub> = 365 nm) として捕捉物を高収率で単離することに成功した (図 7)。フェノニウムイオンは、フェニル基の隣接基関与や Wagner-Meerwein 転位において重要な役割を果たす反応性中間体で、それをまったく安定な化合物として捕捉したことは興味深い。この **5d-Cl<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>** の構造は、単結晶 X 線構造解析や理論計算によって詳細に調べられた。

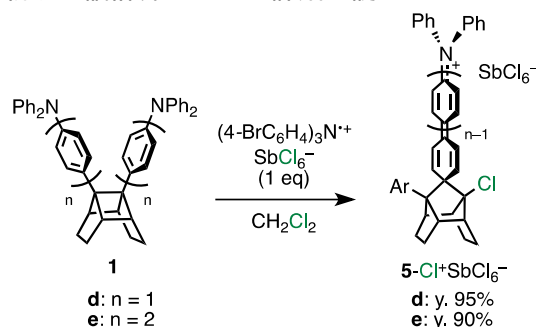


図 7. 基質 **1d,e** のアミニウム塩を用いた一電子酸化反応により生成するフェノニウムイオン含有塩。

平成 26 年度には、アミニウム塩を用いた **1d** の一電子酸化反応で **5d-Cl<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>** が生成する反応について溶媒効果などを検討し、**5d-Cl<sup>+</sup>** の Cl 原子は溶媒の塩化メチレンに由来するなど、反応機構の詳細を明らかにした。次に基質 **1e** を新規に合成し、LFP 法による過渡吸収測定を行うと、**1d<sup>+</sup>** と同様に **1e<sup>+</sup>** の高い反応性が示唆された。実際、アミニウム塩を用いた一電子酸化反応ではやはりイミニウム塩 **5e-Cl<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>** (青色, λ<sub>AB</sub> = 580 nm) が生成した。従って、**1** がトリフェニルアミン骨格を有する場合にイミニウム塩 **5-Cl<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>** が生成するのは一般性があると考えられ、当初は予期されたものではなかったが、さらなる展開が期待され、大変興味深い。また、**5-Cl<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup>** は、当初期待した「一電子結合」を有するラジカルカチオンの塩 **1<sup>+</sup>X<sup>-</sup>** ではないが、今後それを単離する上で、極めて重要な知見を与えた。

本研究課題の本来の目的は、静的な安定中性分子と動的な不安定ラジカルカチオンの境界領域における多様な化学結合を開拓するもので、もし「一電子結合」を有するラジカルカチオンの塩 **1<sup>+</sup>X<sup>-</sup>** が単離できれば、Pauling 以来の化学結合論と動的分子理論における「電子の動き」の研究に新しい一頁を加えることができる。本研究では塩の単離までには至らなかったが、ラジカルカチオンの分光学的な観測には成功し、さらに分子設計や反応性に関する重要な知見が得られたので、今後も「電子一つで結合はできるのか？」という挑戦的な命題に挑んでいきたいと考えている。

## 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16件)

1. "Preparation of a Cyclic Polyphenylene Array for a Zigzag-Type Carbon Nanotube Segment" *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5092–5110. Sekiguchi, R.; Takahashi, K.; Kawakami, J.; Sakai, A.; Ikeda, H.; Ishikawa, A.; Ohta, K.; Ito, S. (査読有)
2. "A Facile and High-Yield Formation of Dipyrrinboronic Acid Dyads and Triads: A Light-Harvesting System in the Visible Region Based on the Efficient Energy Transfer" *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 2574–2581. Yamamura, M.; Yazaki, S.; Seki, M.; Matsui, Y.; Ikeda, H.; Nabeshima, T. (査読有)
3. "The "Excited State C-C Bond Cleavage-Luminescence" Phenomenon of a Biphenyl-Substituted Methylenecyclopropane Triggered by Intermolecular Energy Transfer from Triplet Benzophenone" *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 13963–13966. Matsui, Y.; Kido, T.; Ohta, E.; Ikeda, H. (査読有)
4. "Pyreno[4,5-*b*]furan and [4,5-*b*:9,10-*b'*]difuran Derivatives as New Blue Fluorophores: Synthesis, Structure, and Electronic Properties" *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 696–698. Kojima, T.; Yokota, R.; Kitamura, C.; Kurata, H.; Tanaka, M.; Ikeda, H.; Kawase, T. (査読有)
5. "Theoretical Study Demonstrating that Silylene Bridging Brings about LUMO Energy Lowering without Increasing the Reorganization Energy for Single Electron Transfer" *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 755–757. Ohta, E.; Ogaki, T.; Aoki, T.; \*Ikeda, H. (査読有)
6. "Exciplex Ensemble Modulated by Excitation Mode in Intramolecular Charge-Transfer Dyad: Effects of Temperature, Solvent Polarity, and Wavelength on Photochemistry and Photophysics of Tethered Naphthalene-Dicyanoethene System" *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4888–4891. Aoki, Y.; Matsuki, N.; Mori, T.; Ikeda, H.; Inoue, Y. (査読有)
7. "Formation of a New Benzotriquinane Skeleton via Intramolecular Photocycloaddition Reactions of a Phenylethyne Moiety to a 1-Cyanonaphthalene Ring System" *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, *13*, 145–148. Mizuno, K.; Negoro, N.; Nagayama, Y.; Maeda, H.; Ikeda, H. (査読有)
8. "One-Pot Photochemical Synthesis of Novel Thienobis[1]benzothiophene with an Angularly-Fused Structure that Promotes Unique Intermolecular S---S Contacts in the Crystalline State" *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 4269–4273. Ogaki, T.; Ohta, E.; Yamamoto, A.; Sato, H.; Mizuno, K.; Ikeda, H. (査読有)
9. "Unexpected Formation of a Phenonium Ion-Containing Salt by Single Electron-Transfer Oxidation of a Cage Compound Possessing Triphenylamine Moieties" *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 4366–4369. Kuramoto, Y.; Matsui, Y.; Ohta, E.; Sato, H.; Ikeda, H. (査読有)
10. "Remarkable Difference in Fluorescence Lifetimes of the Crystalline States of Dibenzoylmethanoboron Difluoride and Its Diisopropyl Derivative" *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4380–4384. Tanaka, M.; Ohta, E.; Sakai, A.; Yoshimoto, Y.; Mizuno, K.; \*Ikeda, H. (査読有)
11. "Synthesis of Pentadecaphenylenes, Their Inclusion Properties, and Nanostructure Formation with C<sub>60</sub>" *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9251–9253. Rahman, M. J.; Shimizu, H.; Araki, Y.; Ikeda, H.; Iyoda, M. (査読有)
12. "Synthesis and Basic Properties of Tetrathieno[2,3-*a*:3',2'-*c*:2'',3''-*f*:3''',2'''-*h*]naphthalene: A New  $\pi$ -Conjugated System Obtained by Photoinduced Electrocyclization–Dehydrogenation Reactions of Tetra(3-thienyl)ethene" *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4049–4053. Yamamoto, A.; Ohta, E.; Kishigami, N.; Tsukahara, N.; Tomiyori, Y.; Sato, H.; Matsui, Y.; Kano, Y.; Mizuno, K.; \*Ikeda, H. (査読有)
13. "The Lifetime and Efficiency of Triplet–Triplet Fluorescence from the Excited State of a TMM Biradical Determined Using Transient Emission Spectroscopy on Two-color Two-laser Flash Photolysis" *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 7064–7069. Matsui, Y.; Kawahara, D.; Ohta, E.; \*Ikeda, H. (査読有)
14. "3,14-Bis(*p*-nitrophenyl)-17,17-dipenyl-tetrabenzo[*a,c,g,i*]-fluorene: A New Fluorophore Displaying Both Remarkable Solvatochromism and Crystalline-induced Emission" *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 392–399. Ueda, Y.; Tanigawa, Y.; Kitamura, C.; \*Ikeda, H.; Yoshimoto, Y.; Tanaka, M.; Mizuno, K.; Kurata, H.; Kawase, T. (査読有)
15. "White Light Emission from a Single Component System: Remarkable Concentration Effects on the Fluorescence of 1,3-Diaroylmethanoboron Difluoride" *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4138–4141. Sakai, A.; Tanaka, M.; Ohta, E.; Yoshimoto, Y.; Mizuno, K.; \*Ikeda, H. (査読有)
16. "DFT Studies of Unique Stereoelectronic Effects of Substituents on Divergent

Reaction Pathways of Methylenecyclobutanone Radical Cations” *Tetrahedron* **2012**, 68, 5564–5571. Kano, Y.; Tanaka, F.; Ohta, E.; Mizuno, K.; Ikeda, H. (査読有)

〔学会発表〕(計 25 件)(招待講演のみ記載)

1. 2014 年 12 月 4 日, 池田 浩, 光酸化還元触媒反応と光誘起電子移動反応-SOMO を用いる有機分子の活性化-, 超分子化学討論会(筑波大学学際物質科学研究センター講演会), つくば。(招待講演)
2. 2014 年 11 月 11 日, Ikeda, H. “Spectroscopic and Exploratory Study of the Organic Radical Cation with the Nature of One-Electron  $\sigma$  Bond” The 8<sup>th</sup> Asian Photochemistry Conference 2014 (APC-2014), Trivandrum, India.(招待講演)
3. 2014 年 10 月 15 日, 池田 浩, 有機ラジカルを使う新型有機 EL 素子: 常識を覆した開殻分子の利点, 日本化学会秋季事業第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014, 東京。(招待講演)
4. 2014 年 8 月 5 日, 池田 浩, 光酸化還元触媒反応と光誘起電子移動反応-SOMO を用いる有機分子の活性化-, 第 34 回有機合成若手セミナー「明日の有機合成を担う人のために」, 豊中。(招待講演)
5. 2014 年 7 月 29 日, 池田 浩, 熱ルミネッセンスと有機ラジカル EL -学生が見つけた大発見-, 大阪市立大学工学研究科化学生物系専攻講演会, 大阪。(招待講演)
6. 2014 年 4 月 3 日, Ikeda, H. “Spectroscopic and Exploratory Study of the Organic Radical Cation with the Nature of One-Electron  $\sigma$  Bond” The International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules (ISRIUM) 2014, Hiroshima。(招待講演)
7. 2014 年 3 月 29 日, 池田 浩, 熱ルミネッセンスおよび有機ラジカル EL をもたらす励起ピラジカルの三重項-三重項蛍光, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋。(招待講演)
8. 2013 年 12 月 25 日, 池田 浩, 有機ホウ素錯体および電荷移動錯体の結晶構造と発光挙動, 東海コンファレンス 2013 in 岐阜 - 光を利用した物質の構造制御と機能化 -, 岐阜。(招待講演)
9. 2013 年 12 月 5 日, 池田 浩, 有機光化学および電子移動化学におけるヘテロ原子の活用~私の有機典型元素化学 事始め~, 第 40 回有機典型元素化学討論会, 大阪。(招待講演)
10. 2013 年 11 月 27 日, Ikeda, H., “Spectroscopic and Exploratory Study of the Radical Cation Possessing One-electron  $\sigma$  Bond”, The 9th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (KJFP-2013), Seoul, Korea。(招待講演)
11. 2013 年 11 月 21 日, Ikeda, H.; Ohta, E.; Kuramoto, Y.; Asada, N.; Mizuno, K., “Spectroscopic and Exploratory Study of the Radical Cation Possessing a One-electron  $\sigma$  Bond”, The 11th International Symposium on Organic Reaction 2013 (ISOR-11), Taipei, Taiwan。(招待講演)
12. 2013 年 11 月 19 日, Ikeda, H., “Spectroscopic and Exploratory Study of the Radical Cation Possessing a One-electron  $\sigma$  Bond”, Seminar of Physical Organic Chemistry at National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan。(招待講演)
13. 2013 年 10 月 4 日, 池田 浩, “6 員環状 1,4-ラジカルカチオンにおける理論上最大の軌道相互作用: 過渡吸収測定と古典的理論研究”, 大阪大学大学院工学研究科中野雅由研究室セミナー, 大阪。(招待講演)
14. 2013 年 7 月 24 日, 池田 浩, “熱ルミネッセンスにヒントを得た「有機ラジカル EL」の開発研究”, 九州大学大学院博士課程教育リーディングプログラム 分子システムデバイスコース 第 14 回分子システムデバイスセミナー 2013 年 7 月, 福岡。(招待講演)
15. 2013 年 6 月 6 日, Ikeda, H., “Thermo- and Electroluminescence of Organic  $\sigma$  Diradical”, The 11th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems (F $\pi$ -11), Arcachon, France。(招待講演)
16. 2013 年 4 月 23 日, 池田 浩, “熱ルミネッセンスにヒントを得た有機ラジカル EL の開発”, 第 131 回第 131 回ラドテック研究会講演会, 東京。(招待講演)
17. 2013 年 3 月 6 日, 池田 浩, 有機発光三題 -媒体に依存するボロン錯体, 電荷移動錯体, そしてピラジカルの発光-, 繊維学会北陸支部先端技術研究会講演, 福井。(招待講演)
18. 2012 年 10 月 22 日, Ikeda, H.; Asada, N.; Ohta, E.; Oshima, M.; Mizuno, K., Spectroscopic and Theoretical Evidence for a Radical Cation with a One-electron  $\sigma$ -Bond Generated by PET Reaction, 7th Asian Photochemistry Conference 2012, Osaka, Japan。(招待講演)
19. 2012 年 10 月 21 日, 池田 浩, 光誘起電子移動反応から熱ルミネッセンス、そして有機ラジカル EL への展開, 住友化学(株) 筑波開発研究所 講演会, 筑波。(特別講演)
20. 2012 年 9 月 29 日, 池田 浩, 高い発光特性をもつレドックス感応性開殻化学種の創製と機能, 「感応性化学種が拓く新物質科学」第 1 回公開シンポジウム, 宇治。(研究代表者口頭発表)
21. 2012 年 9 月 12 日, Ikeda, H., Generation of



- the Ground and Excited State Biradicals by Controlling BET Step in PET Reactions, 光化学討論会 2012, 東京. (招待講演)
22. 2012年8月3日, 池田 浩, 有機ラジカルカチオンから生まれる新しい化学現象～熱ルミネッセンス, 有機ラジカル EL, 一電子結合を例に～, 第44回構造有機化学若手の会, 札幌. (招待講演)
23. 2012年7月16日, Ikeda, H.; Asada, N.; Osahima M.; Mizuno, K., "Spectroscopic and DFT Evidence for a Radical Cation Possessing a One-electron  $\sigma$ -Bond", XXIV IUPAC Symposium on Photochemistry, Coimbra, Portugal. (招待講演)
24. 2012年7月19日, 池田 浩, ねじれた $\pi$ 空間がもたらす革新的「有機ラジカル EL」と特異な軌道相互作用, 「高次 $\pi$ 空間の創発と機能開発」第8回公開シンポジウム, 加賀. 研究代表者口頭発表.
25. 2012年6月27日, 池田 浩, 熱ルミネッセンスと有機ラジカル EL—学生が見つけた大発見—, 福井大学大学院工学研究科講演会, 福井. (招待講演).

〔図書〕(計7件)

- 池田 浩 (分担執筆), 光化学の事典—だれでもわかる光化学の初歩—, 光化学協会編, 朝倉書店, 2014, 138–139, “第4章 炭化水素—(1) オレフィン, 環状オレフィンの光化学”. (査読無)
- 池田 浩, 松井康哲, “常識を覆す「有機ラジカル EL」”, 化学と工業, 日本化学会, 2014, 67, 335–337. (査読有)
- 酒井敦史, 田中未来, 太田英輔, 池田 浩, “ジアロイルメタナートホウ素二フッ化物で見られる白色フォトルミネッセンス”, 化学工業, 化学工業社, 2014, 65, 27–31. (査読無)
- 松井康哲, 木戸大希, 太田英輔, 池田 浩, “メチレンシクロプロパン誘導体の「励起状態 C–C 結合開裂–発光」の発見”, 光化学, 光化学協会, 2013, 43, 150–153. (査読有)
- 狩野佑介, 太田英輔, 池田 浩, 高次 $\pi$ 空間の創発と機能開発, 赤坂 健・大須賀篤弘・福住俊一・神取秀樹監修, シーエムシー出版 2013, 129–134. “第3章 高次 $\pi$ 空間を利用した革新的機能開発, 1. 「ねじれた $\pi$ 空間」がもたらす基底および励起ラジカル種の特異な軌道相互作用”. (査読無)
- 水野一彦, 池田 浩, 太田英輔, 狩野佑介, 松井康哲, 真嶋哲朗, 藤塚 守, (分担翻訳), 分子光化学の原理, 井上晴夫, 伊藤 攻監訳, 丸善出版, 2013, 271–325. “第6章 有機光化学の分子理論”. (査読無)
- 松井康哲, 水野一彦, 池田 浩, 特集号「有機合成がリードする材料の科学と機能」, “有機ラジカルの基礎特性とその機

能化—過去の研究例から未来の有機ラジカル EL まで—”, 有機合成化学協会誌, 有機合成化学協会 2012, 70(5), 434–441. (査読有)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)  
取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

(1) ホームページ等

<http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka5/index.html>

(2) 受賞

- 第38回有機電子移動化学討論会にて優秀ポスター賞を受賞 (2014年6月). 倉本悠太郎 (発表当時, 修士課程2年). “電子移動反応により発生したフェノニウムイオン型中間体の単離とその構造解析”
- 2013年光化学討論会にて優秀学生発表賞 (ポスター) を受賞 (2013年9月). 倉本悠太郎 (発表当時, 修士課程1年). “光誘起電子移動反応により発生するカゴ型ラジカルカチオンの「一電子結合」”
- 第24回基礎有機化学討論会にてポスター賞を受賞 (2013年9月). 倉本悠太郎 (発表当時, 修士課程1年). “カゴ型化合物から発生する「一電子結合」を有するラジカルカチオンの安定化”

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池田 浩 (IKEDA, Hiroshi)

大阪府立大学大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 30211717

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者

山本陽介 (YAMAMOTO, Yosuke)

広島大学大学院理学研究科・教授  
研究者番号: 50158317

太田英輔 (OHTA, Eisuke)

大阪府立大学大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 20550320

松井康哲 (MATSUI, Yasunori)

同・博士研究員

倉本悠太郎 (KURAMOTO, Yutaro)

同・院生