

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 11 日現在

機関番号：24403

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2012～2016

課題番号：24109009

研究課題名(和文)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

研究課題名(英文)Creation and Function of Redox-Responsible Open-shell Chemical Species with Highly Emissive Properties

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) 35,000,000円

研究成果の概要(和文)：高い発光特性をもつレドックス感応性開殻化学種の一例として、本研究では励起三重項トリメチレンメタン(TMM)を扱った。この化学種はメチレンシクロプロパン(MCP)誘導体を発光層にドーピングした有機EL素子中で発生し、発光子として機能する。我々はこれを「有機ラジカルEL」と名付けた。また、別のMCPで、その励起三重項状態から直接的に励起三重項TMMを与える断熱的結合開裂反応と、さらなる発光現象を見出し「励起状態C-C結合開裂発光」と名付けた。この他にも分子内三重項-三重項消滅によるアップコンバージョン、結晶中の新規発光種“励起マルチマー”の発見など、感応性開殻種の発光に関する重要な知見を得た。

研究成果の概要(英文)：In this study, we handled an excited triplet trimethylenemethane (TMM) as an example of a redox-responsible open-shell chemical species with highly emissive properties. This chemical species is generated in an organic light-emitting diodes whose light-emitting layer was doped with a methylenecyclopropane (MCP) derivative, and functions as a light-emitting element. We named it "organic radical light-emitting diodes". We also studied another MCP and found an adiabatic bond cleavage reaction where its excited triplet state directly give the excited triplet TMM. This reaction is followed by luminescence phenomenon and thus we named it "the excited state C-C bond cleavage-luminescence". Besides, we have obtained important insights into the emissive properties of open-shell chemical species, for example, an efficient upconversion by intramolecular triplet-triplet annihilation and a discovery of a novel luminescent species "excited multimer" in crystal.

研究分野：有機化学

キーワード：ピラジカル ラジカルカチオン 発光 励起状態 三重項 三重項蛍光 固体 光化学 反応機構

### 1. 研究開始当初の背景

ビラジカル、ラジカルイオンなどの開殻種は熱反応や光化学反応、電子移動反応における短寿命中間体として存在することが多く、従来は理論計算や過渡吸収スペクトルによる観測など、主に反応機構論的な基礎研究が主であった。しかし、開殻種は、閉殻種にはない特異な電子構造や分子構造をもつことから大変興味深く、近年は応用研究においても大きな注目が集まっていた。

### 2. 研究の目的

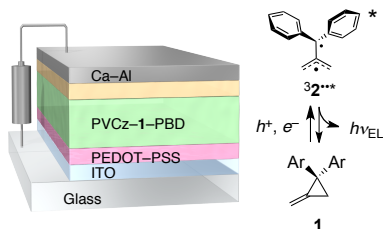
上述の様に、開殻種は多方面から注目され、まさに新機能・新現象・新概念の宝庫と目されるが、特にその励起状態の研究は少ない。そこで本研究では、正・逆電子移動反応に感応して生じた励起ビラジカルの発光特性を明らかにし、前例のない高機能発光素子「有機ラジカル EL」を創製することを目的とした。さらに、開殻種を与える様々な反応系を開拓し、その基礎物性を明らかにする一方、発光素子、三重項—三重項消滅アップコンバージョンなど、応用を意識した研究展開を図ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究の遂行のために、主にメチレンシクロプロパン誘導体を種々合成し、その基礎的物性を各種スペクトル法で評価したのち、そのγ線照射や光反応でトリメチレンメタンビラジカルなどを発生させ、さらにその物性評価等をレーザーフラッシュフォトリシス、密度汎関数理論計算などを駆使して行った。他の系についても同様である。

### 4. 研究成果

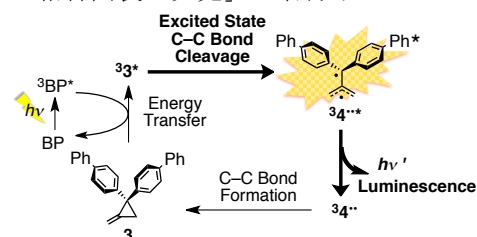
(1) メチレンシクロプロパン誘導体 (1) を発光層にドーパした有機 EL 素子は、素子内での化学反応に



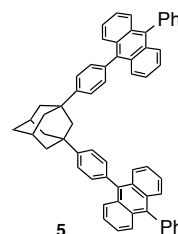
より励起三重項トリメチレンメタンビラジカル ( $32^{*}$ ) に由来する EL を示す。我々は、この有機 EL 素子を「有機ラジカル EL」と名付けた。その特長は、長波長発光の簡便実現、量子収量の飛躍的向上、耐久性向上の新機構などであり、有機ラジカルを発光子とする世界初の有機 EL である。なお研究初期には、吸光法では観測できない超短寿命種を観測する新手法として熱ルミネッセンス法を確立した。また、関連する反応系で、非線形的な新物性としての理論上最大の軌道相互作用や、一電子σ結合など開殻種の新しい化学結合論を新たに展開した。

(2) 励起三重項状態のメチレンシクロプロ

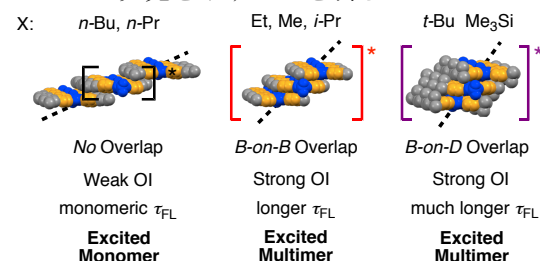
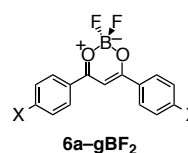
パン誘導体 (3) が、直接的に励起三重項トリメチレンメタンビラジカル ( $34^{*}$ ) を与える断熱的結合開裂反応を見出し、「励起状態 C-C 結合開裂—発光」と名付けた。



(3) 二つのジフェニルアントラセンをアダマンタンにより連結したダイアド (5) が、母体より高効率な TTA アップコンバージョン発光を示すことを見出した。



(4) ジアロイルメタナートボロンジフロリド ( $6a-gBF_2$ ) の結晶は、置換基の嵩高さによって蛍光特性 ( $\lambda_{FL}$ ,  $\Phi_{FL}$ ,  $\tau_{FL}$ ) が変化し、多分子間での軌道相互作用による“励起マルチマー”が発光を示すことを明らかにした。



### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 37 件) ※全て査読有。

- ① Ueki, M.; Kimura, Y.; Yamamoto, Y.; Nishida, J.-i.; Kitamura, C.; Tanaka, M.; Ikeda, H.; Kawase, T. "3,14-Bis(4-formylphenyl)-17,17-di(*n*-pentyl)tetrabenz[*a,c,g,i*]fluorene Showing Solvatochromism and Crystallochromism in Fluorescence", *Tetrahedron* **2017**, 73, 1170-1176. DOI: 10.1016/j.tet.2017.01.014
- ② Matsui, Y.; Shigemori, M.; Endo, T.; Ogaki, T.; Ohta, E.; Mizuno, K.; Naito, H.; Ikeda, H. "Spectroscopic and Electrical Characterization of  $\alpha,\gamma$ -Bisdiphenylene- $\beta$ -phenylallyl Radical as an Organic Semiconductor" *Res. Chem. Intermed.* in press. (Invited) DOI: (not determined)
- ③ Tanaka, M.; Muraoka, S.; Matsui, Y.; Ohta, E.; Ogaki, T.; Mizuno, K.; Ikeda, H. "Cooperative Effects of *o*- and *m*-Methyl Groups on the Intramolecular Charge-Transfer Emission Properties of Dibenzoylmethanato-boron Difluorides", *Photochem. Photobiol. Sci.* in press. (Front cover picture) DOI: 10.1039/C7PP00005G

- ④ Kimura, Y.; Kawajiri, I.; Ueki, M.; Morimoto, T.; Nishida, J.-i.; Ikeda, H.; Tanaka, M.; Kawase, T. "A New Fluorophore Displaying Remarkable Solvatofluorochromism and Solid-State Light Emission, and Serving as a Turn-on Fluorescent Sensor for Cyanide Ions", *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 743-745. DOI: 10.1039/C7QO00029D
- ⑤ Matsui, Y.; Oishi, T.; Ohta, E.; Ikeda, H. "Adiabatic Process of Higher Electronically-Excited States: Luminescence from an Excited State Biradical Generated by Irradiation of Benzophenone-Substituted Cyclopropanes" *J. Phys. Org. Chem.* **2017**, *30*, e3636. (Invited) DOI: 10.1002/poc.3636
- ⑥ Ohta, E.; Uehara, H.; Han, Y.; Wada, K.; Noguchi, H.; Katoono, R.; Ishigaki, Y.; Ikeda, H.; Uosaki, K.; Suzuki, T. "Organic Molecular Layer with High Electrochemical Bistability: Synthesis, Structure, and Properties of a Dynamic Redox System with Lipate Units for Binding on Au(111)", *ChemPlusChem* in press. (Cover picture) DOI: 10.1002/cplu.201600649
- ⑦ Tanaka, M.; Muraoka, S.; Matsui, Y.; Ohta, E.; Sakai, A.; Ogaki, T.; Yoshimoto, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. "Remarkable Solvatofluorochromism of a [2.2]Paracyclophane-Containing Organoboron Complex: A Large Stokes Shift Promoted by Excited State Intramolecular Charge Transfer", *ChemPhotoChem* **2017**, *1*, 188-197. (Invited, front cover picture, and cover profile) DOI: 10.1002/cptc.201600028
- ⑧ Matsui, Y.; Ikeda, T.; Takahashi, Y.; Kamata, M.; Akagi, M.; Ohya, Y.; Fujino, R.; Namai, H.; Ohta, E.; Ogaki, T.; Miyashi, T.; Tero-Kubota, S.; Mizuno, K.; Ikeda, H. "Electron-Transfer Reactions Triggered by Uncharged or Cationic Photosensitizer: Methodology for Generation of *o*-Quinodimethane and Analysis of Back Electron-Transfer Process", *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 458-468. (Invited) DOI: 10.1002/ajoc.201600570R1
- ⑨ Ogaki, T.; Ohta, E.; Oda, Y.; Sato, H.; Matsui, Y.; Kumeda, M.; Ikeda, H. "Intramolecular Triple Cyclization Strategy for Sila- and Oxa-Analogues of Truxene with Long-Lived Phosphorescence", *Asian J. Org. Chem.* **2017**, *6*, 290-296. (Front cover) DOI: 10.1002/ajoc.201600560
- ⑩ Matsui, Y.; Usui, K.; Ikeda, H.; Irle, S. "Ab Initio and First Principles Theoretical Investigations of Triplet-Triplet Fluorescence in Trimethylenemethane Biradicals", *RSC Adv.* **2016**, *6*, 83668-83672. DOI: 10.1039/C6RA16580J
- ⑪ Sagawa, T.; Ito, F.; Sakai, A.; Ogata, Y.; Tanaka, K.; Ikeda, H. "Substituent-Dependent Backward Reaction in Mechanofluorochromism of Dibenzoylmethanoboron Difluoride Derivatives", *Photochem. Photobiol. Sci.* **2016**, *15*, 420-430. DOI: 10.1039/C5PP00453E
- ⑫ Hachiya, S.; Hashizume, D.; Ikeda, H.; Yamaji, M.; Maki, S.; Niwa, H.; Hirano, T. "Spectroscopic Properties of BF<sub>2</sub> Complexes of *N*-(5-Phenyl-2-pyrazinyl)pivalamides Exhibiting Fluorescence in Solution and Solid State", *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **2016**, *331*, 206-214. (Invited) DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.10.014
- ⑬ Yamamoto, A.; Matsui, Y.; Ohta, E.; Ogaki, T.; Sato, H.; Furuyama, T.; Kobayashi, N.; Mizuno, K.; Ikeda, H. "Formation of a Trithia[5]helicene in an Unexpected Photoreaction of a Methyl-substituted Bis(dithienylethenyl)thiophene through a Double Sequence of 6 $\pi$ -Electrocyclization/Aromatization (Dehydrogenation/Demethylation)" *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **2016**, *331*, 48-55. (Invited) DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.10.012
- ⑭ Yamamoto, A.; Matsui, Y.; Asada, T.; Kumeda, M.; Takagi, K.; Suenaga, Y.; Nagae, K.; Ohta, E.; Sato, H.; Koseki, S.; Naito, H.; Ikeda, H. "Amorphous Solid Simulation and Trial Fabrication of the Organic Field-Effect Transistor of Tetrathienonaphthalenes Prepared by Using Microflow Photochemical Reactions: A Theoretical Calculation-Inspired Investigation", *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3168-3176. DOI: 10.1021/acs.joc.6b00117
- ⑮ Sakai, A.; Ohta, E.; Matsui, Y.; Tsuzuki, S.; Ikeda, H. "Room-Temperature Phosphorescence of Crystalline Metal-Free Organoboron Complex", *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 4033-4036. DOI: 10.1002/cphc.201600779
- ⑯ Sekiguchi, R.; Kudo, S.; Kawakami, J.; Sakai, A.; Ikeda, H.; Nakamura, H.; Ohta, K.; Ito, S. "Preparation of a Cyclic Polyphenylene Array for a Chiral-Type Carbon Nanotube Segment", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 1260-1275. (BCSJ Award article) DOI: 10.1246/bcsj.20160145
- ⑰ Kojima, T.; Kawajiri, I.; Nishida, J.-i.; Kitamura, C.; Kurata, H.; Tanaka, M.; Ikeda, H.; Kawase, T. "2,3-Diphenylphenanthro-[9,10-*b*]furan Derivatives as New Blue Fluorophores", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 931-940. DOI: 10.1246/bcsj.20160093
- ⑱ Ohta, E.; Kobayashi, H.; Sakai, A.; Matsui, Y.; Sato, H.; Ikeda, H. "Fluorescence Behavior Associated with a Possible Intercolumnar Charge-Transfer Interaction in the Crystalline State of a Dyad Consisting of Mesitylene and 1,4-Dicyano-2-methyl-naphthalene Subunits", *Rapid Commun. Photosci.* **2015**, *4*, 31-33. DOI: 10.5857/RCP.2015.4.2.31
- ⑲ Yamamura, M.; Yazaki, S.; Seki, M.; Matsui, Y.; Ikeda, H.; Nabeshima, T. "A Facile and High-Yield Formation of Dipyrin-Boronic 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. DOI: 10.1039/C4OB02351J
- ⑳ Sekiguchi, R.; Takahashi, K.; Kawakami, J.; Sakai, A.; Ikeda, H.; Ishikawa, A.; Ohta, K.; Ito, S. "Preparation of a Cyclic Polyphenylene Array for a Zigzag-Type Carbon Nanotube Segment", *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5092-5110. DOI: 10.1021/acs.joc.5b00485
- ㉑ Natori, K.; Iwayama, T.; Yamabe, O.; Kitamoto, Y.; Ikeda, H.; Sakamoto, K.; Hattori, T.; Miyano, S. "Photoreaction of Blestriarene C and Its Analogs", *Chirality* **2015**, *27*, 479-486. DOI: 10.1002/chir.22447
- ㉒ Sakai, A.; Ohta, E.; Yoshimoto, Y.; Tanaka, M.; Matsui, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. "New Fluorescence Domain "Excited Multimer" Formed upon Photoexcitation of Continuously Stacked Diaroylmethanato-boron Difluoride Molecules with Fused  $\pi$ -Orbital in Crystals", *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18128-18137. (Hot article and selected cover picture) DOI: 10.1002/chem.201503132
- ㉓ Toyao, T.; Ueno, N.; Miyahara, K.; Matsui, Y.; Kim, T.-H.; Horiuchi, Y.; Ikeda, H.; Matsuoka, M. "Visible-Light, Photoredox Catalyzed, Oxidative Hydroxylation of Arylboronic Acids Using a Metal-Organic Framework Containing Tetrakis(carboxyphenyl)porphyrin Groups", *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16103-16106. DOI: 10.1039/C5CC06163F
- ㉔ Kuramoto, Y.; Matsui, Y.; Ohta, E.; Sato, H.; Ikeda, H. "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. DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.05.103
- ㉕ Ogaki, T.; Ohta, E.; Yamamoto, A.; Sato, H.; Mizuno, K.; Ikeda, H. "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. DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.05.096
- ㉖ Mizuno, K.; Negoro, N.; Nagayama, Y.; Maeda, H.; Ikeda, H. "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. DOI: 10.1039/c3pp50243k
- ㉗ Aoki, Y.; Matsuki, N.; Mori, T.; Ikeda, H.; Inoue, Y. "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. DOI: 10.1021/ol502394g
- ㉘ Ohta, E.; Ogaki, T.; Aoki, T.; Ikeda, H. "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. DOI: 10.1246/cl.140023
- ㉙ Kojima, T.; Yokota, R.; Kitamura, C.; Kurata, H.; Tanaka, M.; Ikeda, H.; Kawase, T. "Pyreno[4,5-*b*]furan and Pyreno[4,5-*b*:9,10-*b'*]difuran Derivatives as New Blue Fluorophores: Synthesis, Structure, and Electronic Properties", *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 696-698. DOI: 10.1246/cl.131198
- ㉚ Matsui, Y.; Kido, T.; Ohta, E.; Ikeda, H. "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. DOI: 10.1039/C4CC06847E
- ㉛ Tanaka, M.; Ohta, E.; Sakai, A.; Yoshimoto, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. "Remarkable Difference in Fluorescence Lifetimes of the Crystalline States of Dibenzoylmethanato-boron Difluoride and Its Diisopropyl Derivative", *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 4380-4384. DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.05.120
- ㉜ Yamamoto, A.; Ohta, E.; Kishigami, N.; Tsukahara, N.; Tomiyori, Y.; Sato, H.; Matsui, Y.; Kano, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. "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. DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.05.090
- ㉝ Matsui, Y.; Kawahara, D.; Ohta, E.; Ikeda, H. "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. DOI: 10.1039/C3CP50581B
- ㉞ Rahman, M. J.; Shimizu, H.; Araki, Y.; Ikeda, H.; Iyoda, M. "Synthesis of Pentadecaphenylenes, Their Inclusion Properties, and Nanostructure Formation with C<sub>60</sub>", *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9251-9253. DOI: 10.1039/C3CC42922A
- ㉟ Ueda, U.; Tanigawa, Y.; Kitamura, C.; Ikeda, H.; Yoshimoto, Y.; Tanaka, M.; Mizuno, K.; Kurata, H.; Kawase, T. "3,14-Bis(*p*-nitrophenyl)-17,17-dipentyltetrabenz[*a,c,g,i*]fluorene: A New Fluorophore Displaying Both Remarkable Solvatochromism and Crystalline-Induced Emission", *Chem. Asian J.* **2013**, *8*,

392-399. DOI: 10.1002/asia.201200976

③⑥ Sakai, A.; Tanaka, M.; Ohta, E.; Yoshimoto, Y.; Mizuno, K.; Ikeda, H. "White Light Emission from a Single Component System: Remarkable Concentration Effects on the Fluorescence of 1,3-Diaroyl-methanoboron Difluoride", *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4138-4141. DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.05.122

③⑦ Kano, Y.; Tanaka, F.; Ohta, E.; Mizuno, K.; Ikeda, H. "DFT Studies of Unique Stereoelectronic Effects of Substituents on Divergent Reaction Pathways of Methylenecyclobutanone Radical Cations", *Tetrahedron* **2012**, *68*, 5564-5571. DOI: 10.1016/j.tet.2012.04.079

[学会発表](計 30 件) ※池田浩の招待講演.

① フロー・マイクロ合成研究会 第 73 回研究会 (2017/1/27, 大阪), フローリアクターを用いる新規塗布型有機半導体の光化学合成とその物性評価.

② The 9th Asian Photochemistry Conference (2016/12/04-08, Singapore), New Fluorescence Domain "Excited Multimer" Formed upon Photoexcitation of Continuously-stacked Diaroylmethanoboron Difluoride Molecule in Crystals.

③ The 12th International Symposium on Organic Reactions and The 6th German-Japanese Symposium on Electrosynthesis (2016/4/22-24, Kyoto), Amorphous Solid Simulation and Trial OFET Fabrication of Tetrathienonaphthalenes Prepared by Using Microflow Photoinduced Electron-Transfer Reaction.

④ 三重大学極限ナノエレクトロニクスセンター 第 3 回 CUTE シンポジウム: コンピュータ化学「計算化学と実験化学の接点」(2016/3/28, 津), 理論シミュレーション先導による新規有機半導体材料の効率的開発.

⑤ 日本化学会第 96 春季年会 (2016) (2016/3/24-27, 京田辺), 有機ボロン錯体結晶における新規蛍光ドメイン: 励起マルチマー.

⑥ The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (2015/12/15-20, Honolulu, USA), Cage-Type Radical Cations with the Nature of "One-Electron C-C  $\sigma$  Bond.

⑦ 新潟大学理学部化学科 第 6 回新大先端科学セミナー (2015/9/15, 新潟), 有機電子移動反応で実現する面白いこと: 一電子  $\sigma$  結合と熱ルミネッセンスにみる逆電子移動反応の制御.

⑧ 愛媛大学工学部応用化学科 応用化学科セミナー (2015/7/17, 松山), 有機電子移動反応で実現する面白いこと: 一電子  $\sigma$  結合と熱ルミネッセンスにみる逆電子移動反応の制御.

⑨ The 11th Korea-Japan Symposium on

Frontier Photoscience-2015 (2015/6/26-28, Jeju, Korea), Photoinduced and Non-Photoinduced Electron-Transfer Reactions of the Arylated Cage Compounds: Generation of a Radical Cation Having a One-Electron  $\sigma$  Bond and a Phenonium Ion-Containing Salt.

⑩ 筑波大学超分子化学講演会 (2014/12/4, つくば), 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」.

⑪ The 8th Asian Photochemistry Conference (2014/11/09-13, Trivandrum, India), Spectroscopic and Exploratory Study of the Organic Radical Cation with the Nature of One-electron  $\sigma$  Bond.

⑫ 日本化学会秋季事業第 4 回 CSJ 化学フェスタ (2014/10/14-16, 東京), 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.

⑬ 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" (2014/8/5, 豊中), 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.

⑭ 大阪市立大学工学研究科化学生物系専攻講演会 (2014/7/29, 大阪), 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—.

⑮ The International Symposium on Reactive Intermediates and Unusual Molecules (2014/4/1-6, Hiroshima), Spectroscopic and Exploratory Study of the Organic Radical Cation with the Nature of One-Electron  $\sigma$  Bond.

⑯ 日本化学会第 94 春季年会 (2014) (2014/3/27-30, 名古屋), 熱ルミネッセンスおよび有機ラジカル EL をもたらす励起ビラジカルの三重項-三重項蛍光.

⑰ 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— (2013/12/25, 岐阜), 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.

⑱ 第 40 回有機典型元素化学討論会 (2013/12/5-7, 大阪), 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—.

⑲ The 9th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (2013/11/24-27, Seoul, Korea), Spectroscopic and Exploratory Study of the Radical Cation Possessing One-electron  $\sigma$  Bond.

⑳ The 11th International Symposium on Organic Reaction 2013 (2013/11/19-22, Taipei, Taiwan), Spectroscopic and Exploratory Study of the Radical Cation Possessing a One-electron  $\sigma$  Bond.

㉑ 大阪大学大学院工学研究科 中野雅由研究室セミナー (2013/10/4, 大阪), 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。

- ②九州大学大学院博士課程教育リーディングプログラム 第 14 回分子システムデバイスセミナー (2013/7/24, 福岡), 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。
- ③ The 11th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems (2013/6/2-7, Arcachon, France), Thermo- and Electroluminescence of Organic  $\pi$  Diradical.
- ④ 第 131 回ラドテック研究会講演会 (2013/4/23, 東京), 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。
- ⑤ 日本化学会第 93 春季年会 (2013) (2013/3/22-25, 草津), ルミネッセンス化学アンサンブル：多彩な発光機能の基礎と実用展開—趣旨説明。
- ⑥ 繊維学会北陸支部先端技術研究会講演会 (2013/3/6, 福井), 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—。
- ⑦ 兵庫県立大学大学院工学研究科物質系工学専攻講演会 (2012/11/28, 神戸), 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 —学生が見つけた大発見—。
- ⑧ 2012 年光化学討論会 (2012/9/12-14, 東京), Generation of the Ground and Excited State Biradicals by Controlling BET Step in PET Reactions.
- ⑨ 第 44 回構造有機化学若手の会 夏の学校 (2012/8/02-04, 札幌), 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 $\sigma$ 結合を例に~。
- ⑩ 福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻 第 333 回化学セミナー (2012/6/26-27, 福井), 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—。
- [図書] (計6件)
- ① Ikeda, H.; Matsui, Y.; Ohta, E., "Chapter 18. Unique Orbital Interactions in the Ground and Electronically Excited States of Biradicals Brought About by the Existence of "Twisted  $\pi$ -Space", In *Chemical Science of  $\pi$ -Electron Systems*, Akasaka, T., Osuka, A., Fukuzumi, S., Kandori, H., Aso, Y., Ed.; Springer: Tokyo, **2015**, pp. 315-322 (総 777 頁) .
- ② 池田 浩, 狩野佑介, 第 2 版 有機合成実験法ハンドブック, 有機合成化学協会編, 丸善 **2015**, 968-974(総 1202 頁). "Chapter 27 光化学合成実験法 27.1. 光源と反応容器, 27.1.6. 量子収量".
- ③ 池田 浩, 松井康哲, 同上, 丸善 **2015**,

958-962. "Chapter 27 光化学合成実験法 27.1. 光源と反応容器, 27.1.3. 照射法と温度制御法".

- ④ 池田 浩, 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 (総 436 頁) . "第 4 章 さまざまな化合物の光化学, 4.1 炭化水素-(1) オレフィンの光化学反応".
- ⑤ 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, 分子光化学の原理, 光化学協会編, 井上晴夫・伊藤攻監訳, 丸善出版 **2013**, 271-325 (総 482 頁). "第 6 章 有機光化学の分子理論".
- ⑥ 狩野佑介, 太田英輔, 池田 浩, 高次 $\pi$ 空間の創発と機能開発, 赤阪健・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 (総 245 頁) . "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". [その他] (計 3 件)
- ① 最新の研究室 HP, <http://www2.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka5/index.html>
- ② 上記[雑誌論文]⑦(*ChemPhotoChem* **2017**, *1*, 188-197.)のカバープロファイル. DOI: 10.1002/cptc.201700071
- ③大阪府立大学プレス発表, 2015 年 11 月 13 日, 有機化合物の結晶中における発光特性を解き明かす新規発光種「励起マルチマー」を発見 -有機 EL などの発光デバイスに向けた新材料開発に貢献-。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

池田 浩 (IKEDA, Hiroshi)  
大阪府立大学・工学研究科・教授  
研究者番号：30211717

### (2) 研究分担者 ※平成 27 年度より

松井 康哲 (MATSUI, Yasunori)  
大阪府立大学・工学研究科・助教  
研究者番号：90709586

### (3) 連携研究者

太田 英輔 (OHTA, Eisuke)  
大阪府立大学・工学研究科・助教  
研究者番号：20550320

### (4) 研究協力者

狩野 佑介 (KANO, Yusuke)  
酒井 敦史 (SAKAI, Atsushi)  
山本 惇司 (YAMAMOTO, Atsushi)  
大垣 拓也 (OGAKI, Takuya)  
田中 未来 (TANAKA, Mirai)  
倉本 悠太郎 (KURAMOTO, Yutaro)

(以上)