

【研究課題名】

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

【各研究項目の連携状況】

領域内の他の研究グループとの連携状況（予定を含む）について、①簡略化した共同研究内容②連携研究代表者姓（研究項目班）③共著論文の有無（件数）を研究内容毎に記載

①新規 BODPY 誘導体の合成と分光学的評価，②鍋島達弥（A02），③無

①「一電子 $\sigma$ 結合」に関する AIM 計算，②山本陽介（A01），③無（執筆中）

①励起六員環状 1,4-ビラジカルの軌道相互作用の理論計算，②中野雅由（A01），③無（執筆中）

①LFP によるトリアリールボランの光反応中間体の観測，②山口茂弘（A02），③無（執筆中）

①テトラフェニルベンジジン誘導体のラジカルカチオン塩の ESR 評価，②岡田恵次（A02），③無

①新規芳香族化合物の発光性評価，②西田純一（A02），③有（2+執筆中）

①LFP による新規アリールカルベン中間体の観測，②松尾 司（A01），③無

①一電子ホウ素-炭素間 $\sigma$ 結合の生成，②山下 誠（A03），③無

【研究費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用）】

昨年購入した光反応量子収率評価装置のオプション品として LED 光源（340 nm）を購入した。光反応量子収率評価装置は、従来法 [光化学的に活性な (=不安定な) 化学光量計を事前に暗所で合成し、測定も習熟する必要がある] よりも簡便に効率よく光反応量子収率を測定できる装置で、種々の反応系で有用に稼働している。今回の光源購入で 340 nm 付近での光励起による光反応の量子収率の決定が容易になり、引き続き有用に使用している。

【原著論文】

1. ©T. Kojima, I. Kawajiri, J.-i. Nishida, C. Kitamura, H. Kurata, M. Tanaka, \*H. Ikeda, \*T. Kawase, "2,3-Diphenylphenanthro[9,10-b]furan Derivatives as New Blue Fluorophores," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **89**, 931-940 (2016).
2. R. Sekiguchi, S. Kudo, J. Kawakami, A. Sakai, H. Ikeda, H. Nakamura, K. Ohta, \*S. Ito, "Preparation of a Cyclic Polyphenylene Array for a Chiral-Type Carbon Nanotube Segment," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **89**, 1260-1275 (2016). (BCSJ Award Article)
3. A. Sakai, E. Ohta, Y. Matsui, S. Tsuzuki, \*H. Ikeda, "Room-Temperature Phosphorescence of Crystalline Metal-Free Organoboron Complex," *ChemPhysChem* **17**, 4033-4036 (2016).
4. A. Yamamoto, Y. Matsui, T. Asada, M. Kumeda, K. Takagi, Y. Suenaga, K. Nagae, E. Ohta, H. Sato, S. Koseki, H. Naito, \*H. Ikeda, "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.* **81**, 3168-3176 (2016).

5. A. Yamamoto, Y. Matsui, E. Ohta, T. Ogaki, H. Sato, T. Furuyama, N. Kobayashi, K. Mizuno, \*H. Ikeda, "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.* **331**, 48-55 (2016).
6. S. Hachiya, D. Hashizume, \*H. Ikeda, M. Yamaji, S. Maki, H. Niwa, \*T. Hirano, "Spectroscopic Properties of  $\text{BF}_2$  Complexes of *N*-(5-Phenyl-2-pyrazinyl)pivalamides Exhibiting Fluorescence in Solution and Solid State," *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **331**, 206-214 (2016).
7. T. Sagawa, \*F. Ito, A. Sakai, Y. Ogata, K. Tanaka, H. Ikeda, "Substituent-Dependent Backward Reaction in Mechanofluorochromism of Dibenzoylmethanatoboron Difluoride Derivatives," *Photochem. Photobiol. Sci.* **15**, 420-430 (2016).
8. Y. Matsui, K. Usui, H. Ikeda, \*S. Irle, "Ab Initio and First Principles Theoretical Investigations of Triplet-Triplet Fluorescence in Trimethylenemethane Biradicals," *RSC Adv.* **6**, 83668-83672 (2016).
9. T. Ogaki, E. Ohta, Y. Oda, H. Sato, Y. Matsui, M. Kumeda, \*H. Ikeda, "Intramolecular Triple Cyclization Strategy for Sila- and Oxa-Analogues of Truxene with Long-Lived Phosphorescence," *Asian J. Org. Chem.* **6**, 290-296 (2017). (Feature on the front cover)
10. Y. Matsui, T. Ikeda, Y. Takahashi, M. Kamata, M. Akagi, Y. Ohya, R. Fujino, H. Namai, E. Ohta, T. Ogaki, T. Miyashi, S. Tero-Kubota, K. Mizuno, \*H. Ikeda, "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.* **6**, 458-468 (2017). (Invited full paper)
11. M. Tanaka, S. Muraoka, Y. Matsui, E. Ohta, A. Sakai, T. Ogaki, Y. Yoshimoto, K. Mizuno, \*H. Ikeda, "Remarkable Solvatofluorochromism of a [2.2]Paracyclophane-Containing Organoboron Complex: A Large Stokes Shift Promoted by Excited State Intramolecular Charge Transfer," *ChemPhotoChem* in press, DOI: 10.1002/cptc.201600028 (Invited full paper, cover picture, and cover profile).
12. E. Ohta, H. Uehara, Y. Han, K. Wada, H. Noguchi, R. Katoono, Y. Ishigaki, H. Ikeda, K. Uosaki, \*T. Suzuki, "Organic Molecular Layer with High Electrochemical Bistability: Synthesis, Structure, and Properties of a Dynamic Redox System with Lipoate Units for Binding on Au(111)," *ChemPlusChem* in press, DOI: 10.1002/cplu.201600649.
13. Y. Matsui, T. Oishi, E. Ohta, \*H. Ikeda, "Adiabatic Process of Higher Electronically-Excited States: Luminescence from an Excited State Biradical Generated by Irradiation of Benzophenone-Substituted Cyclopropanes," *J. Phys. Org. Chem.* **30**, e3636 (2017). (Invited full paper)
14. ©Y. Kimura, I. Kawajiri, M. Ueki, T. Morimoto, J.-i. Nishida, \*H. Ikeda, M. Tanaka, T. \*Kawase, "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.* **4**, 743-749 (2017).
15. M. Tanaka, S. Muraoka, Y. Matsui, E. Ohta, T. Ogaki, K. Mizuno, \*H. Ikeda, "Cooperative Effects of *o*- and *m*-Methyl Groups on the Intramolecular Charge-Transfer Emission Properties of Dibenzoylmethanatoboron Difluorides," *Photochem. Photobiol. Sci.* in press, DOI: 10.1039/C7PP00005G. (Front cover picture)
16. ©M. Ueki, Y. Kimura, Y. Yamamoto, J.-i. Nishida, C. Kitamura, M. Tanaka, \*H. Ikeda, \*T. Kawase, "3,14-Bis(4-formylphenyl)-17,17-di(*n*-pentyl)tetrabenz[*a,c,g,i*]fluorene Showing Solvatochromism and Crystallochromism in Fluorescence," *Tetrahedron* **73**, 1170-1176 (2017).

### 【総説・解説】

1. K. Mizuno, Y. Nishiyama, T. Ogaki, K. Terao, H. Ikeda, K. Kakiuchi, "Utilization of Microflow Reactors to Carry Out Synthetically Useful Organic Photochemical Reactions", *J. Photochem. Photobiol. C. Photochem. Rev.* **29**, 107-147 (2016). (Invited review article)

### 【新聞等の媒体掲載, 学術雑誌表紙掲載等】

1. 平成 29 年 1 月 4 日: 「[2.2]パラシクロファンを含む有機ボロン錯体のソルバトフルオロクロミズム」に関する研究の内容を示すイラストが *ChemPhotoChem* 誌の表紙 (front cover) に掲載され, またそれを紹介する記事 (cover profile) も発表された: M. Tanaka, S. Muraoka, Y. Matsui, E. Ohta, A. Sakai, T. Ogaki, Y. Yoshimoto, K. Mizuno, \*H. Ikeda, "Remarkable Solvatofluorochromism of a [2.2]Paracyclophane-Containing Organoboron Complex: A Large Stokes Shift Promoted by Excited State Intramolecular Charge Transfer," *ChemPhotoChem* in press, DOI: 10.1002/cptc.201600028.
2. 平成 29 年 2 月 20 日: 「トルクセンのケイ素-および酸素類縁体の合成と長寿命りん光」に関する研究の内容を示すイラストが *Asian J. Org. Chem.* 誌の表紙 (front cover) に掲載された: T. Ogaki, E. Ohta, Y. Oda, H. Sato, Y. Matsui, M. Kumeda, \*H. Ikeda, "Intramolecular Triple Cyclization Strategy for Sila- and Oxa-Analogues of Truxene with Long-Lived Phosphorescence," *Asian J. Org. Chem.* **6**, 290-296 (2017).
3. 平成 29 年 5 月 (確定): 「有機ボロン錯体のソルバトフルオロクロミズムに関するメチル基の協同効果」に関する研究の内容を示すイラストが *Photochem. Photobiol. Sci.* 誌の表紙 (front cover) に掲載された: M. Tanaka, S. Muraoka, Y. Matsui, E. Ohta, T. Ogaki, K. Mizuno, \*H. Ikeda, "Cooperative Effects of *o*- and *m*-Methyl Groups on the Intramolecular Charge-Transfer Emission Properties of Dibenzoylmethanoboron Difluorides," *Photochem. Photobiol. Sci.* in press, DOI: 10.1039/C7PP00005G.

### 【受賞について】

(研究代表者・分担者の受賞)

1. 平成 28 年 10 月 15 日: 研究代表者・池田 浩, BCSJ Award
2. 平成 28 年 11 月 22 日: 研究分担者・松井康哲, 第 35 回固体・表面光化学討論会優秀講演賞受賞
3. 平成 29 年 3 月 31 日: 研究代表者・池田 浩, 大阪府立大学平成 28 年度学長顕彰  
(研究協力者 (= 学生, 研究員など) の受賞)
4. 平成 28 年 4 月 13 日: 研究協力者・倉本悠太郎 (博士後期課程 2 年), 日本化学会第 96 春季年会 (2016), 学生講演賞
5. 平成 28 年 9 月 19 日: 研究協力者・西田翔大 (博士前期課程 2 年), 第 25 回有機結晶シンポジウム, 優秀ポスター賞
6. 平成 28 年 9 月 27 日: 研究協力者・三島 慧 (博士前期課程 1 年), The 5<sup>th</sup> KIST-OPU-ECUST-TKU Joint Symposium on Advanced Materials and Applications, Best Poster Award
7. 平成 28 年 11 月 4 日: 研究協力者・倉本悠太郎 (博士後期課程 2 年), 大阪府立大学平成 28 年度学長顕彰

8. 平成 28 年 11 月 4 日：研究協力者・田中未来（博士後期課程 3 年），大阪府立大学平成 28 年度学長顕彰
9. 平成 28 年 11 月 4 日：研究協力者・西田翔大（博士前期課程 2 年），大阪府立大学平成 28 年度学長顕彰
10. 平成 28 年 11 月 4 日：研究協力者・大垣拓也（博士研究員），大阪府立大学平成 28 年度学長顕彰
11. 平成 28 年 11 月 21 日：研究協力者・三島 慧（博士前期課程 1 年），The 4<sup>th</sup> TKU-OPU Joint Symposium on Frontier Chemistry and Materials for the 21<sup>st</sup> Century, The First Place Award
12. 平成 28 年 11 月 21 日：研究協力者・高島啓太（博士前期課程 1 年），The 4<sup>th</sup> TKU-OPU Joint Symposium on Frontier Chemistry and Materials for the 21<sup>st</sup> Century, The First Place Award
13. 平成 28 年 12 月 8 日：研究協力者・西田翔大（博士前期課程 2 年），第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 優秀ポスター発表賞
14. 平成 28 年 12 月 9 日：研究協力者・谷 周一（博士前期課程 2 年），石油学会関西支部 第 25 回研究発表会・日本エネルギー学会関西支部 第 61 回研究発表会，優秀研究賞
15. 平成 29 年 3 月 24 日：研究協力者・西田翔大（博士前期課程 2 年），大阪府立大学「あおがき基金」TECHNOVATION 奨励賞
16. 平成 29 年 3 月 24 日：研究協力者・田中未来（博士後期課程 3 年），大阪府立大学「あおがき基金」TECHNOVATION 奨励賞
17. 平成 29 年 3 月 30 日：研究協力者・田中未来（博士後期課程 3 年），日本化学会第 97 春季年会（2017），学生講演賞

#### 【若手海外派遣事業について】

1. 平成 28 年 7 月 28 日～30 日：総括班経費の若手海外派遣事業にて，研究分担者・松井康哲が有機会合体の励起子ダイナミクス研究の世界的権威である韓国・ヨンセ大学（Yonsei University, ソウル）の Dongho Kim 教授を訪問し，有機ホウ素錯体の励起子ダイナミクスを明らかにするための共同実験を行った。「励起状態 C-C 結合開裂-発光」の成果についても講演し，内容について議論した。

#### 【新学術に関連したシンポジウムや研究会などの開催状況】

1. 平成 28 年 11 月 8 日：「大阪府立大学 21 世紀科学研究機構 分子エレクトロニックデバイス研究所 第 18 回研究会 -RIMED シーズ発掘講演会-」（堺市，大阪府立大学中百舌鳥キャンパス，企画者：池田 浩，他3名，本新学術領域研究による協賛）
2. 平成 29 年 3 月 16 日：「日本化学会第 97 春季年会（2017） 特別企画「ルミネッセンス化学アンサンブル：ルミネッセンス化学アンサンブル：キラリティーと発光の融合による化学の新潮流」（横浜市，慶應義塾大学日吉キャンパス，企画者：池田 浩，他 4 名）

#### 【アウトリーチの実施状況】

1. 平成 28 年 6 月 1 日：研究代表者・池田 浩，大阪大学ナノテク社会人教育プログラムに講師として参加