

未踏探索空間における革新的物質の開発
2021 年度採択研究代表者

2022 年度
年次報告書

山口 茂弘

名古屋大学 トランスフォーマティブ生命分子研究所
教授

励起ダイナミクス制御に基づく光機能性ヘテロ π 電子系の創製

主たる共同研究者:

藤本 和宏 (名古屋大学 トランスフォーマティブ生命分子研究所 特任准教授)

安田 琢麿 (九州大学 高等研究院 教授)

研究成果の概要

光電子機能の中でも「発光」は、多岐にわたる応用から重要な現象である。本研究では、未踏光機能の実現を目的に、多環 π 骨格に多種のヘテロ元素を組み込んだ「ヘテロ π 電子系」を対象とし、励起状態における多様な素過程(励起ダイナミクス)の理解と複合的制御に基づいた物質探索の手法を確立し、秀逸な分子システムを創出することに挑む。この本質的な課題に対し理論と実験の融合により取り組み、次の 5 つの成果を得た。

1) 多環リード骨格の創出を狙い、ホウ素とヘテロ環を組み合わせたコア骨格の創製とその特異性の解明を行った。また、近赤外発光を示すリード骨格として、2 つのアズレンをヘテロ元素含有 6 員環で連結させたカチオン性五環式ビスアズレン縮環骨格の創出を達成した。

2) 超高速スピン変換能を有する狭帯域発光材料の開発を進め、セレン元素の導入により逆項間交差速度を蛍光放射速度よりも高速化することに成功し、スピン多重度の異なる励起子をすべて励起一重項からの発光として時間遅延せずに得る新たな発光機構(重畳蛍光)を実現した。

3) フェルミの黄金律に基づく逆項間交差の速度計算プログラム、および多環芳香族炭化水素の分子ジェネレータの開発に成功した。これらのプログラムを併用することで、今後、未踏の重畳蛍光分子の合理的設計が可能になると期待できる。

4) 超解像イメージングのためのリード骨格の創出を進め、ミトコンドリア動態や膜組成変化の可視化に有用な超耐光性蛍光プローブを開発した。

5) 外部刺激応答性コア骨格の開発に取り組み、温度や粘度に応答する蛍光のスイッチング機能をもつ電子受容性ホウ素骨格の創出を達成した。

【代表的な原著論文情報】

1) “Planarized Phenylthienylboranes: Effects of the Bridging Moieties and π -Extension on the Photophysical Properties and Lewis Acidity, M. Sakai, M. Mori, M. Hirai, N. Ando, S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.*, e202200728 (2022). [DOI: 10.1002/chem.202200728]

2) Diazulenylmethyl Cations with a Silicon Bridge: A π -Extended Cationic Motif to Form *J*-Aggregates with Near-Infrared Absorption and Emission, M. Murai, M. Abe, S. Ogi, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 20385–20393 (2022). [DOI: 10.1021/jacs.2c08372]

3) Olefin–Borane Interactions in Donor– π –Acceptor Fluorophores that Undergo Frustrated-Lewis-Pair-Type Reactions, R. Oshimizu, N. Ando, S. Yamaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61**, e202209394 (2022). [DOI: 10.1002/anie.202209394]

4) Photodissociative Modules that Control Dual-Emission Properties in Donor– π –Acceptor Organoborane Fluorophores, M. Kawashiro, T. Mori, M. Ito, N. Ando, S. Yamaguchi*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202303725 (2023). [DOI: 10.1002/anie.202303725]

5) “Ultrafast Triplet–Singlet Exciton Interconversion in Narrowband Blue Organoboron Emitters

Doped with Heavy Chalcogens”, I. S. Park, H. Min, T. Yasuda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 61, e202205684 (2022).