

2025 年 12 月 24 日

所属：名古屋大学大学院理学研究科

氏名： 村井 征史



## 2022 年度 助成

## 研究 経過 ・ 終了 報告書

※ゴシック文字で記入下さい。

研究テーマ	典型元素の個性を活かした機能性有機発光体の開発
研究の結果	<p>近赤外領域はヘモグロビンや水による光の吸収が弱く、生体組織における光学窓として知られている。この領域の光は、可視光と比べて生体透過性が高いため、近赤外光を発する分子デバイスは、生体深部のイメージングを可能とする蛍光プローブなど、医療分野での応用が期待されている。従来、これらの発光体としては、イリジウムやランタノイドを含む金属錯体が主に用いられてきたが、高価であることや成形性に乏しいことが課題であった。本研究では、申請者が近年開発した赤色発光性有機小分子の発光帯を近赤外領域までシフトさせることにより、金属元素を含まない有機分子のみからなる近赤外発光色素の開発を目指した。</p> <p>検討の結果、パラジウム触媒を用いた炭素-水素結合の位置選択的直アリール化反応を駆使することで、種々の置換様式を有する誘導体の合成に成功した。また、窒素原子を含む電子供与性および受容性基を適切な位置に導入することで、約 780 nm の近赤外光を発する誘導体の合成にも成功した。さらに、分子骨格に立体的に嵩高い置換基を導入し、励起状態における色素分子同士の接近を抑制することで、発光量子収率の低下を降下的に抑えられることを明らかにした。一般に、長波長域では無輻射失活過程の速度定数が原理的に増大することが知られているが、蛍光寿命の測定を通じ、分子骨格を剛直化することで、その影響を最小限に抑制できることが示された。さらに、合成と並行して行った密度汎関数法に基づく理論計算により、観測された近赤外光は第一励起状態からの遷移に由来するものであり、主として最低空軌道(LUMO)のエネルギー準位の安定化により、HOMO-LUMO ギャップが大きく狭まることで、吸収および蛍光波長の長波長化が達成されたことを確認した。</p> <p>このように、理論計算および発光特性の評価から得られた知見を基に、蛍光波長の長波長化と高い量子収率を両立するための分子の設計指針を確立した。また、得られた成果の一部を英文科学誌(<i>Organic Letters</i> 2025, 27, 9436)に報告した。</p>
研究発表 (実績)	<p>今回の申請で主題とした『近赤外発光色素』についての関連研究発表</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. カチオン性ジアズレノメテンの光物性・会合挙動に及ぼす架橋構造の効果 第 52 回中部化学関係学協会連合秋季大会、伊藤正子、村井征史、山口茂弘 ポスター発表 (1P-60)、オンライン、2022 年 11 月 5 日</li> <li>2. 近赤外発光ジチエントロピリウムイオン色素の合成と光物性 日本化学会第 103 春季年会、伊藤 優衣、村井征史、山口茂弘 口頭 A 講演 (K604-3am-05)、東京理科大学、2023 年 3 月 24 日</li> </ol>

提出期限：研究期間終了後、すみやかに助成金の「必要経費使途明細書」「領収書」と合わせて提出下さい。  
年度をまたぐ場合は毎年3月末日までに、途中経過をご記入の上、報告願います。