

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18953

研究課題名（和文）透明な近赤外色素の論理的設計

研究課題名（英文）Rational design of transparent NIR dyes and pigments

研究代表者

古山 溪行（Furuyama, Taniyuki）

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号：30584528

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：近赤外光（700-1000 nm程度の光）を強く吸収する一方、可視光（400-700 nm）とほとんど相互作用しない見た目はほとんど透明な近赤外色素の開発することを目的とし、フタロシアニンおよびボール型金属錯体を用いた検討を行った。

フタロシアニン誘導体について、周辺に窒素を有する新規誘導体群を開発し、それらが近赤外光を選択的に吸収することを示した。またこれを元に均一な透明膜を作成し、色彩評価から高い透明度を示すことを明らかとした。ボール型金属錯体について多量化を中心とした検討を行い、理論計算から近赤外光選択性の特性を帰属することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

透明な近赤外光材料のニーズは医療・電子・エネルギー分野等幅広い。本研究の遂行により、単に近赤外光を強く吸収する、に加えて可視光吸収を抑制する、という新たな分子デザインを提案することができた。これらの材料については特許出願も行い、共同研究を希望する企業も現れているなど、社会的意義のある成果と言える。

また、これら材料を開発するにあたっては複数の遷移を同時に制御する分子デザインが必要であり、研究開始時点では達成が困難とされた学術的課題であった。ボール型金属錯体を中心に理論的考察を併用することでこの問題が解決できつつあり、学術的にも重要な成果を得た。

研究成果の概要（英文）：Novel phthalocyanines (Pcs) and ball-shaped metal complexes were examined to advance the synthesis of dyes that exhibit intense and specific absorption of near-infrared (NIR) light (approximately 700-1000 nm).

Regarding the Pc derivatives, a series of nitrogen-substituted compounds were synthesized. These derivatives demonstrated selective absorption of NIR light. Transparent thin films could be fabricated from the solutions of these derivatives, showcasing exceptional transparency. The investigation of ball-shaped metal complexes primarily centered around their oligomerization, and theoretical calculations of these oligomers facilitated the characterization of the NIR light-selective properties inherent to ball-shaped metal complexes.

研究分野：機能性色素化学

キーワード：近赤外光 フタロシアニン ボール型金属錯体 透過性 カラーレジスト材料

1. 研究開始当初の背景

ヒトの目に鮮やかに映る可視光と異なり、近赤外光は直接感知することができない。一方で、自然界の多くの物質と相互作用しないことによる高い透過性や、太陽エネルギーの約 30%を占めることによる高い資源性は、医療・環境・エネルギーなど様々な分野において近赤外光が着目される要因となっている。

鮮やかな色を有する可視光有機材料は古くから研究が盛んに行われていた一方、近赤外光有機材料は分子の設計指針や合成の煩雑さの問題から近年まで開発研究が遅れていた。しかしこの 10 年ほどで近赤外色素材料に関する研究は非常に発展しており、単に近赤外光と強く相互作用するだけの化合物の開発に限って言えば、比較的容易に新しい材料を設計できる段階に来ていると言える。

一方、近赤外色素材料に求められる光透過性を考慮した際、同時に可視光を吸収してしまうことは、医療材料における生体物質との光吸収の競合、イメージセンサーにおける感度低下、有機薄膜太陽電池における意匠性の低下といった問題点に直結する。すなわち、「近赤外光とは強く相互作用する一方、可視光とはほとんど相互作用しない」材料は特に産業界における重要ターゲットと位置付けられる。幅広い領域における光特性を厳密に制御するにあたっては、近赤外色素材料開発において通常考慮される分子の HOMO, LUMO 以外の分子軌道を独立に制御できる分子デザインが必須であるが、現状一般化された指針は存在しない。また、設計した分子を実際に作製する有機合成技術も必須と言える。すなわち、「透明な近赤外色素の開発」は有機化学と物理化学の領域を横断した研究課題である。

2. 研究の目的

以上の背景を元に、近赤外光 (700~1,000 nm 程度の光) を強く吸収する一方、可視光 (400~700 nm) とほとんど相互作用しない、すなわち見た目はほとんど透明な近赤外色素の開発を行うことを目的とした。近赤外光と強く相互作用する有機色素化合物、およびその材料応用はこの 10 年ほどで爆発的な進展を見せたが、これらの研究は基本的に「近赤外領域における光特性」のみを着目したものであり、材料の可視領域の光特性が着目されることは稀である。その理由として近赤外領域に光吸収を持つような化合物においては可視領域の光特性が HOMO, LUMO とは異なる軌道間の複雑な遷移によるため、制御が困難であることが挙げられる。

その一方で、産業界における昨今のニーズは選択的な近赤外光吸収であり、究極の理想は可視領域に光吸収を持たない、すなわち透明な近赤外色素材料である。この特性の実現のためには、可視~近赤外領域の光特性を精密に制御する設計指針が必要不可欠である。

筆者らはこれまでに有機色素を基盤とし、分子軌道計算に基づく新規分子の精密デザインおよび、有機合成技術による新規色素の合成法の開拓により、様々な機能性色素の開発に成功してきた。この過程において、フタロシアニン色素系における置換基効果が分子軌道に与える影響を系統化し、軌道エネルギーを自在に操ることや、全く新しい分子設計に基づく新規近赤外色素群の開発に成功している。これらの知見を活用することにより本研究が達成できると考えた。

3. 研究の方法

本研究では基盤とする色素としてフタロシアニンとボール型金属錯体の 2 種を設定し、それぞれに対し分子軌道計算に基づき物性を設計し、それらを合成し近赤外光選択性に関する評価を行った。一方、現状では材料の近赤外光吸収選択性を定量化するにあたって、標準化された手法が存在しないことが問題である。そこで本研究では既存の文献 (Hao *et al. Org. Lett.* 2014, 16, 748. など) を参考に、可視・近赤外領域における吸収効率比で評価することとした。また、合わせて CIE 色度図における白色点からの距離を評価することで、実際の見た目との相関も得られると期待した。評価を行うサンプル形態として、調整が容易な溶液系、各種材料応用に近い樹脂分散膜を選択した。

1. 窒素官能基を導入したフタロシアニン系材料

フタロシアニンは可視~近赤外領域 (Q 帯) および紫外領域 (Soret 帯) にそれぞれ強い光吸収を持つことが知られる有機色素である。また、Q 帯と Soret 帯の間の領域における光吸収は比較的小さいことも知られている。すなわち、この領域を可視領域に広く取ることができれば、透明性の高い近赤外色素が開発できると考えられる。過去に筆者らは、可視~近赤外領域に強い光吸収を持つフタロシアニン誘導体において、強い光吸収帯 (Q 帯) の位置を簡単な理論計算モデルから予想できることを明らかにした (Furuyama *et al. J. Am. Chem. Soc.* 2014, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017)。このモデルについて、短波長領域の遷移を考慮した再考察を行ったところ、フタロシアニンにおいては近赤外領域における強い光吸収帯の位置が長波長化するほど、可視領域における吸収強度が減少する傾向が得られた。

フタロシアニンの置換基効果において、周辺 α 位への電子供与基の導入が有効であることが分かっている。上記設計指針を満たす誘導体として、8ヶ所の α 位全てに窒素官能基が導入された誘導体を設計した。窒素の高い電子供与性により Q 帯の大幅な近赤外化が望めるだけでなく、

フタロシアニン骨格中心に様々な金属元素を導入できることから金属元素由来の機能（酸素増感・磁性など）を付与することも期待できる。

2. ボール型金属錯体の多量体設計

上記のような分子設計により比較的近赤外光選択性の高い材料が合成できると期待できるものの、フタロシアニン誘導体における本質的な性質として短波長側の強い吸収帯（Soret 帯）が Q 帯位置と連動することが知られているため、近赤外光吸収の選択性において限界があると考えられる。一方、最近筆者らが独自に設計したボール型金属錯体（Furuyama *et al.* *Sci. Rep.* **2019**）もフタロシアニンと同様近赤外領域と紫外～可視領域に強い光吸収を持つが、理論計算による解析の結果それぞれの遷移に関与する軌道は異なり、かつ置換基効果も独立に制御可能であることが明らかとなった。

これまでの検討により、ボール型金属錯体の置換基効果はフタロシアニンに比べ小さいことが分かっている。一方で、特異な三次元構造を有するため平面型のフタロシアニンに比べ有機溶媒に対する溶解性が高く、様々な誘導体化や官能基化に優れた骨格と言える。この点に着目し、錯体を共役系リンカーにより連結し、錯体間の相互作用を用いることで吸収特性を制御することとした。

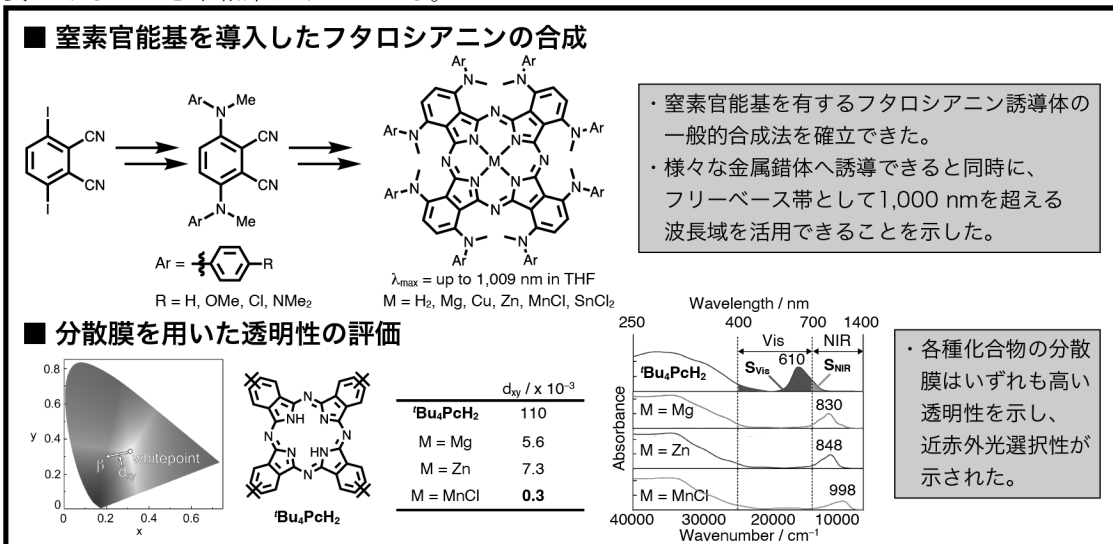
4. 研究成果

1. 窒素官能基を導入したフタロシアニン系材料

8ヶ所の α 位全てに窒素官能基が導入されたフタロシアニンの前駆体は、3, 6 位に窒素官能基が導入されたフタロニトリルであり、まずこれらの一般的合成法の確立に着手した。共通の出発物として、過去の検討において実績があった 3, 6-ジヨードフタロニトリル（Furuyama *et al.* *J. Org. Chem.* **2019**）を用い、アミンとの Buchwald-Hartwig カップリングにより窒素官能基を導入した。なお環化反応が強塩基条件であることから酸性度の高い窒素上の酸素は問題になると考え、*N*-メチル化を行った。続いて、合成したフタロニトリルを用いた環化反応は立体的な影響に強い手法である $C_6H_{13}OLi/C_6H_{13}OH$ の条件を適用したところ、目的のフタロシアニンフリーベース錯体を得ることができ、当初デザインした窒素官能基導入フタロシアニンの一般的合成法を確立した。またこの化合物に対し各種金属の導入を行い、亜鉛、マグネシウム、マンガンなどの導入に成功した。

合成した化合物の溶液中における吸収スペクトルはいずれも近赤外領域に強い吸収帯を持ち、特に強い電子供与基を導入した誘導体においては Q 帯のピークトップが 1000 nm を超えることが明らかとなった。これは Pc の単純なフリーベース体において、筆者が知る限り最も長波長側に Q 帯ピークを持つ化合物である。また当初予測通り、可視領域における光吸収は小さく、溶液色も同濃度の一般的なフタロシアニンと比較して非常に薄いものであった。安定性についても概ね高いことがわかり、類似した近赤外光特性を有する市販のインドシアニングリーンと比較して優位に高い熱安定性を示した。

続いて、分散膜における透明性の検討を行った。評価は色素溶液を PMMA に分散させた上でガラス基板上にスピコートしたものをを用いた。それぞれの反射スペクトルから色度座標を計算し、白色点との距離から透明性を見積もったところ、特にマンガン錯体において高い透明性が確認できた。マンガン錯体とすることでフタロシアニンの Q 帯は長波長化することから、近赤外光選択性と Q 帯位置には相関があるという先の仮説が実証されたこととなる。一方、反射スペクトル強度の積分値から求めた近赤外光選択性は、亜鉛またはマグネシウム錯体が高い選択性を示した。これらの錯体は色座標を用いた評価からも高い透明性が見積もられていたが、両者には完全な相関がないことを本結果は示している。目視による意匠性を重視するか光エネルギー効率を目的とするかは材料によって異なるため、目的に応じた適切な評価法を選択することが重要であることを本結果は示している。

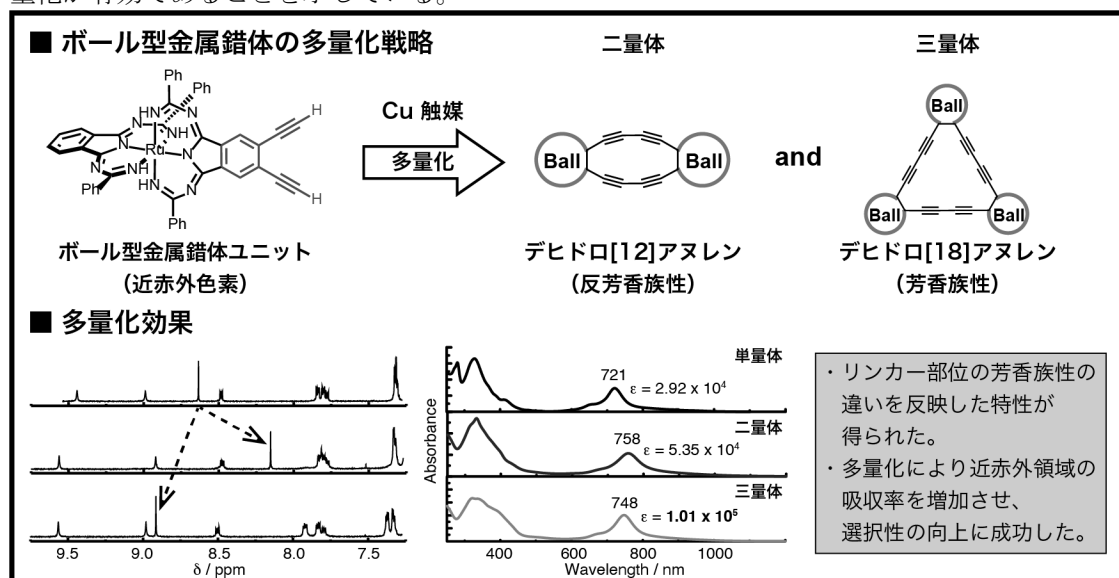


2. ボール型金属錯体の多量体設計

ボール型金属錯体はジイミノイソインドリン誘導体およびベンゾニトリル誘導体をルテニウムまたは鉄塩存在下加熱縮合することで得ることができる。この時、ベンゾニトリル誘導体としてテレフタロニトリルを用いればボール型金属錯体の二量体合成が期待できるが、以前の検討においてはそのような錯体は生成せず、シアノ基が導入された錯体ができることが分かっている (Furuyama *et al. Chem. Lett.* **2020**)。そこで多量体を設計するにあたり、反応点の低いベンゾニトリル部位の官能基化を避けた上で、錯体のモノマーユニットを合成した上で多量化反応を行う、という計画を立てた。また、リンカー部分としてはデヒドロアヌレン環を選択した。末端アルキンの Glaser 反応により構築でき、環サイズにより芳香族性が反転するため、多量化による性質の違いが見えやすいと期待した。

既知の前駆体を用い、末端アルキンを持つボール型ルテニウム錯体を良好な収率で得ることができたため、これを用いて多量化の検討を行った。この時、銅塩および溶媒の選択が重要であり、適切な条件を選ぶことで三量体だけでなく、比較的歪みが大きい二量体も合成することがわかった。この時、リンカー部位は二量体においては反芳香族性のデヒドロ[12]アヌレン、三量体においては芳香族性のデヒドロ[18]アヌレンであると考えられる。各化合物の NMR スペクトルはこれらリンカーの違いによる環電流効果の違いを明確に反映した。

各化合物の光吸収スペクトルは、多量化により近赤外側の強い吸収帯の長波長化が観測された。また、ユニット数に応じたモル吸光係数の増大が観測された。一方、可視領域の吸収はこれら多量化の影響を受けていない。つまり多量化の結果、光吸収効率を近赤外領域のみ増加させることができたことを意味する。本知見は、近赤外光選択性の増大においてボール型金属錯体の多量化が有効であることを示している。



以上、理論計算を活用した精密な分子デザインや多量化戦略を取ることで、近赤外光選択性を高めた「透明な近赤外色素」の開発に成功した。なおいずれの化合物においても可視領域の効果を完全に除くことはできておらず、溶液、分散膜ともに多少の発色は見られる。一方、化合物の理論計算結果および類似化合物の特性との比較により、より選択性を高めるための方策についても見つかっている。新規化合物群については既に特許出願も終え、企業との共同研究も開始している。以上から、基礎科学を基盤とし、材料応用にも高いニーズを見出すことができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Murakami Miki, Maeda Kazuya, Maeda Hajime, Segi Masahito, Furuyama Taniyuki	4. 巻 95
2. 論文標題 Synthesis of V-shaped fused phthalonitriles and control of their molecular orientation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 153750
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.tetlet.2022.153750	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 古山 溪行	4. 巻 52
2. 論文標題 近赤外光と強く相互作用する有機金属錯体の開発	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 光化学	6. 最初と最後の頁 25-28
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 古山 溪行	4. 巻 50
2. 論文標題 近赤外光活用を目指した有機機能性色素の合成技術	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ファインケミカル	6. 最初と最後の頁 12-17
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Furuyama Taniyuki	4. 巻 26
2. 論文標題 Development of controlled reactions using an element-based design of azaporphyrinoid materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 790-806
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1142/S1088424622300014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ogura Yusaku, Nakano Masahiro, Maeda Hajime, Segi Masahito, Furuyama Taniyuki	4. 巻 27
2. 論文標題 Cationic Axial Ligand Effects on Sulfur-Substituted Subphthalocyanines	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 2766-2766
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules27092766	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Iwamoto Takayuki, Maeda Hajime, Segi Masahito, Furuyama Taniyuki	4. 巻 27
2. 論文標題 Rational design of functionalized near-infrared absorbing phthalocyanines by three-component coupling strategy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 218-225
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424622300063	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 McKearney Declan, Zhou Wen, Scollon Myles, Furuyama Taniyuki, Williams Vance E., Leznoff Daniel B.	4. 巻 27
2. 論文標題 Decreasing the aggregation and ligand redox potential of metallophthalocyanines through branched ether functionalization	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 452-462
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424623500141	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計8件(うち招待講演 5件/うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Taniyuki Furuyama, Yuta Ishikawa, Yoshino Katsurayama
2. 発表標題 Photocatalysis Mediated by Far-red Light
3. 学会等名 6th International Conference on Catalysis and Chemical Engineering (CCE-2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 古山 溪行
2. 発表標題 有機近赤外色素の合成技術・創成・機能開発
3. 学会等名 第 6 回「生体適合化学の進歩」インタラクティブフォーラム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Taniyuki Furuyama, Takashi Ishii
2. 発表標題 Axial ligand effects on sulfur-substituted silicon(IV) phthalocyanines
3. 学会等名 11th International Conference on Porphyrin and Phthalocyanines (ICPP-11) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中谷友哉、前多肇、千木昌人、古山 溪行
2. 発表標題 NIR-II領域の光利用を目指した新規窒素置換フタロシアニンの合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sari Ishikawa, Hajime Maeda, Masahito Segi, Taniyuki Furuyama
2. 発表標題 Synthesis of Functionalized Low-symmetry Ball-shaped Ruthenium Complexes
3. 学会等名 11th International Conference on Porphyrin and Phthalocyanines (ICPP-11) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshino Katsurayama, Hajime Maeda, Masahito Segi, Taniyuki Furuyama
2. 発表標題 Development of Phthalocyanine Metal Complex Mediated C-H Functionalization Reaction
3. 学会等名 11th International Conference on Porphyrin and Phthalocyanines (ICPP-11) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Taniyuki Furuyama
2. 発表標題 Development of Controlled Reactions Using Phthalocyanine-based Materials
3. 学会等名 12th International Conference on Porphyrin and Phthalocyanines (ICPP-12) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 古山溪行
2. 発表標題 近赤外光反応制御を指向した有機材料の開発
3. 学会等名 新潟大学コアステーション「ユビキタスグリーンケミカルエネルギー連携教育研究センター」第13回研究シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 フタロシアニン系化合物、膜及びフタロシアニン系化合物の製造方法	発明者 古山溪行、中谷友哉、前田和哉、前多肇、千木昌人	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願 2021-176505	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

金沢大学研究者情報
https://ridb.kanazawa-u.ac.jp/public/detail.php?id=4466&page=3&org2_cd=340400

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
カナダ	Simon Fraser University			