

大阪科学・大学記者クラブ 御中
(同時提供先：文部科学記者会、科学記者会)

2023年2月7日
大阪公立大学

今までの定説を覆す！！

近赤外吸収色素が持つ特殊な電子構造を発見 —長波長の近赤外光を吸収可能な色素開発へ—

<ポイント>

- ◇これまで閉殻構造^{*1}だと考えられていた近赤外吸収色素が、閉殻と開殻^{*2}の中間状態であることを発見。
- ◇色素の開殻状態と閉殻状態の割合が、吸収できる近赤外光^{*3}の波長の長さとの相関があることを明らかに。

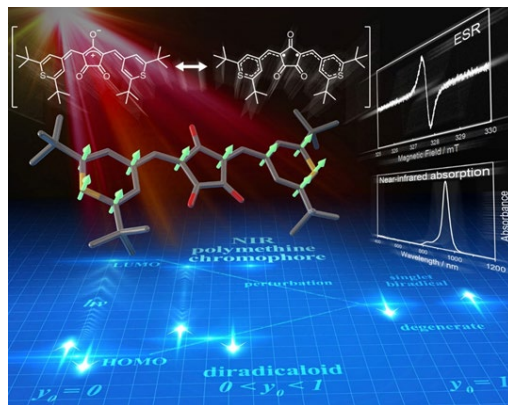
<概要>

大阪公立大学大学院 工学研究科の岡 大志大学院生（博士後期課程1年）、前田 壮志准教授、鈴木 直弥助教、八木 繁幸教授と理学研究科の藤原 秀紀教授、酒巻 大輔助教、産業技術総合研究所 材料・化学領域 ナノ材料研究部門の鎌田 賢司上級主任研究員、小西 龍生氏（当時 関西学院大学連携大学院生）らの共同研究グループは、これまで閉殻分子とみられていた近赤外吸収色素が、**閉殻と開殻の中間的な電子構造を持つことを発見**しました。また、**色素内で開殻構造の割合が増加すると、吸収できる近赤外光の波長が長くなる**ことを明らかにしました。

スマートフォンカメラの赤外線カットフィルターやセキュリティインクには、目に見えない近赤外光を効率よく吸収するために近赤外吸収色素が使用されています。これまで、化学的な安定性の観点から閉殻構造を持つ色素の開発が行われてきましたが、吸収できる近赤外光の波長が短いため、より長波長の近赤外光を吸収できる色素が必要でした。

本研究で発見した近赤外吸収色素の新たな特性を活かして、長波長の近赤外光を吸収可能な、新しい近赤外吸収色素の開発が期待されます。

本研究成果は、英国王立化学会が刊行する国際学術誌「*Chemical Science*」のオンライン速報版に、2023年1月16日に掲載されました。



閉殻と開殻の中間状態にある近赤外吸収色素の構造、物性、電子構造の概略図

これまで知られていなかった近赤外吸収色素の電子構造を解き明かしました。

これを契機に分子設計・物性・機能・応用に関する近赤外吸収色素の化学が進展し、社会実装可能な近赤外吸収有機材料の開発に繋がることを期待しています。



前田 壮志 准教授

<研究の背景>

多くの物質に対して透明である近赤外光は、情報通信、セキュリティーインク、生体深部イメージング、非侵襲性治療などに有効とされています。このような「見えない光」を利活用した技術革新には、近赤外光を効率よく吸収する有機材料が不可欠であり、その開発研究が長年にわたって進められてきました。その中で、近赤外光吸収有機材料は不対電子のない閉殻構造の分子として取り扱われてきました。

<研究の内容>

本研究グループは、分子の中心に四角形や五角形のオキソカーボン骨格、分子末端にヘテロ環骨格を持つ近赤外吸収有機色素の電子構造を解明するために、近年活発に研究されている“開殻一重項分子^{*4}”の評価手法を採用しました。その結果、プロトン核磁気共鳴分光測定や電子スピン共鳴分光測定では、共鳴シグナルの温度による顕著な変化が観測され、色素が一重項から三重項^{*5}へ熱エネルギーで励起可能であることがわかりました。また、X線結晶構造解析から、オキソカーボン骨格やヘテロ環骨格が開殻一重項状態の形成に寄与していることが判明しました。開殻一重項状態では、2つの不対電子（ジラジカル）が互いに反平行に束縛された一重項状態になっていますが、熱によってスピンの向きがそろった三重項へ励起されるので、磁気モーメントが生じます。実際に、超電導量子干渉計を用いた磁気測定では、温度上昇に伴った磁化率の上昇が認められました（図1）。これらの現象はいずれも開殻一重項分子に特徴的に見られるもので、用いた色素が2つの不対電子をもつ開殻ジラジカル構造と不対電子のない閉殻構造の中間状態（開殻一重項状態）にあることを初めて明らかにしました（図2）。

さらに、色素の吸収波長が長波長化すればするほど、開殻ジラジカル構造の寄与が高まることが判明しました。色素の吸収波長に対応する電子遷移エネルギーとジラジカル性の相関は、1989年に Fabian らによって予想されており、本研究を通して、その予想が実験的に証明されました。一方、開殻一重項分子は閉殻分子系に比べて大きな二光子吸収^{*6} 特性を持つことが知られています。本研究で用いた色素も比較的高い二光子吸収能を持っており、開殻一重項状態がそれらの二光子吸収能に寄与していると考えられます。

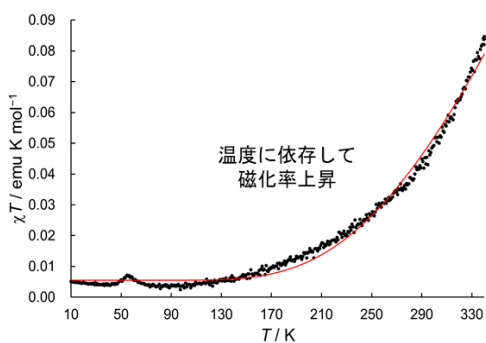


図1 超電導量子干渉計を用いた磁化率測定で得られた χT - T プロット。温度に依存した磁化率の上昇を示す。

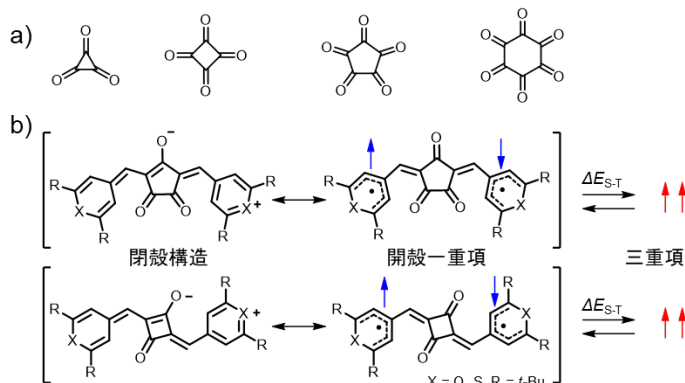


図2 a) 3~6員環のオキソカーボンの構造。
b) 四角形や五角形のオキソカーボン骨格とカルコゲノピリリウム骨格からなる中間開殻性近赤外吸収有機色素。

<期待される効果・今後の展開>

本研究によって明らかとなった吸収波長とジラジカル性の相関関係が、近赤外吸収色素に普遍的に適用できるのか、現状では明らかになっていません。今後、この相関関係の適用範囲と制限が明らかにされれば、近赤外吸収色素の設計に新しい指針を与えるものと期待されます。

また、今回の研究で用いた近赤外吸収色素は、開殻一重項状態から三重項状態への熱励起に伴って常磁性を示す、結晶性が高い、比較的安定である、簡便に合成可能である、といった特徴を持ちます。これらを活かして、光機能性材料、非線形光学材料、半導体材料、磁性材料などの多様な分野への展開が期待できます。

<資金情報>

本研究は科研費基盤研究 (C) 「開殻性を帯びた近赤外有機材料の新機軸設計指針の確立と機能開拓」(課題番号: 21K05215、前田壮志)、科研費基盤研究 (B) 「開殻性を持つ分子からなる高効率一重項分裂系の量子設計」(課題番号: 21H01887、鎌田賢司)、ENEOS 東燃ゼネラル研究奨励・奨学会、双葉電子記念財団などの支援の下で実施されました。

<用語解説>

- ※1 開殻構造…2つの電子が互いに強く相互作用して、一対として一つの分子軌道に割り当てられている電子配置。一般的な有機物がもつ電子配置。
- ※2 開殻構造…電子がペアになるように分子軌道に割り当てられていない電子配置。不対電子がある。
- ※3 近赤外光…可視光に隣接した波長領域の赤外線。国際照明委員会 (CIE) が定義した IR-A の波長範囲 780 ~ 1400 nm の赤外線を示す場合が多いが、波長範囲 780 ~ 2000 nm の赤外放射とする場合もある。
- ※4 開殻一重項分子…2つ電子が完全に対になっておらず、互いに緩く束縛されて、部分的に対となった電子配置を持つ分子。
- ※5 一重項・三重項…電子の持つスピンには上向きと下向きの2つの状態がある。分子軌道に2つの電子を充填する際、対になった2つの電子が同じ向きのスピンとなる状態が三重項。一方、対になった2つの電子が逆向き(反平行)のスピンとなる状態が一重項。
- ※6 二光子吸収…一つの分子が2つの光子を同時吸収する現象。

<掲載誌情報>

【発表雑誌】 Chemical Science (IF=9.825)

【論文名】 Unveiling a new aspect of oxocarbons: open-shell character of 4- and 5-membered oxocarbon derivatives showing near-infrared absorption

【著者】 Takeshi Maeda, Taishi Oka, Daisuke Sakamaki, Hideki Fujiwara, Naoya Suzuki, Shigeyuki Yagi, Tatsuki Konishi and Kenji Kamada

【掲載 URL】 <https://doi.org/10.1039/D2SC06612B>

【研究内容に関する問い合わせ先】

大阪公立大学大学院 工学研究科
准教授 前田 壮志 (まえだ たけし)

TEL : 072-254-9329

E-mail : tmaeda@omu.ac.jp

大阪公立大学大学院 理学研究科
教授 藤原 秀紀 (ふじわら ひでき)

TEL : 072-254-9818

E-mail : hfuji@omu.ac.jp

【報道に関する問い合わせ先】

大阪公立大学 広報課

担当 : 竹内

TEL : 06-6605-3411

E-mail : koho-list@ml.omu.ac.jp