

【助成 41-23】

近赤外光を選択的に吸収する透明色素の開発

研究者 奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 教授 荒谷直樹

〔研究の概要〕

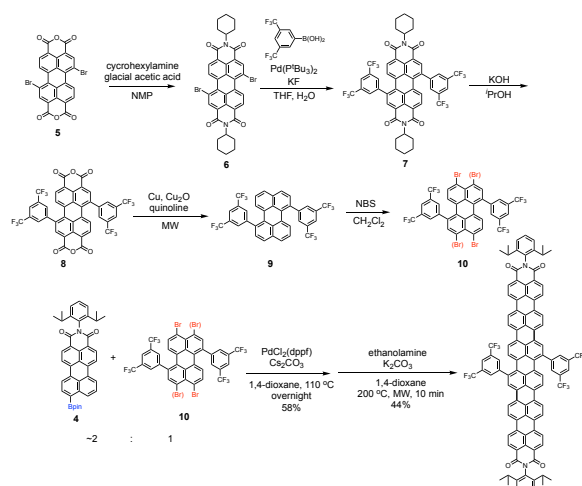
有機分子に基づく近赤外吸収色素の開発は、多くの場合は可視域全体も同時に吸収するために材料自体が着色することが避けられない。本研究では、廃熱を減らして CO₂ 削減・炭素循環社会に貢献するために、屋内・車内の採光を遮らないよう可視光領域に吸収をもたず、選択的に近赤外領域の光を吸収することで熱を通さない無色のナノカーボン材料の開発を目指した。π 共役系を一次元方向に伸ばしてアスペクト比を大きくした分子は、対称性を高くすることで可視光領域の電子遷移が禁制遷移となる。本研究ではナフタレンを 1,8 位の方向に 6 つ縮環して分子長を伸ばしたヘキサリレンビスイミドを合成し、最大吸収波長 921 nm を達成した。得られたヘキサリレンビスイミドは、400 nm 以上にある吸収帯のうち近赤外領域の吸収の割合が 75% となり、選択的に近赤外線光を吸収し可視光を透過する無色のナノカーボン材料となった。

〔研究経過および成果〕

我々はこれまでに、3,5-ビストリフルオロメチルフェニル基を可溶性置換基として 6 つ導入したヘキサリレンの合成について報告している [*Chin. J. Chem.* **2023**, *41*, 1023]。オリゴリレンにおいて、置換基によってリレン骨格が歪んでいないものの中で、現在このヘキサリレンが最長であり、トルエン中で 831 nm の近赤外領域に極大吸収を示し、第一電子励起の振動バンド以外には可視領域での吸収がほとんどないことを明らかにした。本研究ではここからさらに進めて、この分子の長軸方向の両端にイミド基を導入することで、吸収のさらなる長波長シフトを達成し、可視光領域の吸収を相対的に減少させることに成功した。すなわち、最小限の置換基導入による、骨格に歪みの少ない可溶性ヘキサリレンビスイミドの合成ルートを確立した。

骨格に置換基を持たないヘキサリレンビスイミドの合成は、前駆体のペリレン三量体において溶解性が低く、精製が困難となった。そこで、ヘキサリレンビスイミ

ドの骨格の中央ペリレン部分に可溶性置換基を導入することで溶解性の向上を狙った。様々な置換基を検討した結果、3,5-ビストリフルオロメチルフェニル基を用いたところ目的のヘキサリレンビスイミドが得られた。最終的に確立した合成ルートを Scheme 1 に示す。



Scheme 1. 確立したヘキサリレンビスイミドの合成ルート。

分子構造を明らかにするために、良溶媒をトルエン、貧溶媒をメタノールとした蒸気拡散法によってヘキサリレンビスイミドの単結晶を得て、X 線構造解析を行っ

た。結果を Figure 1 に示す。結晶中ではイミド上の置換基を避けるようにして平面型とツイスト型が一對となって二量体を形成し、分子中央の置換基が外側に沿っていた。

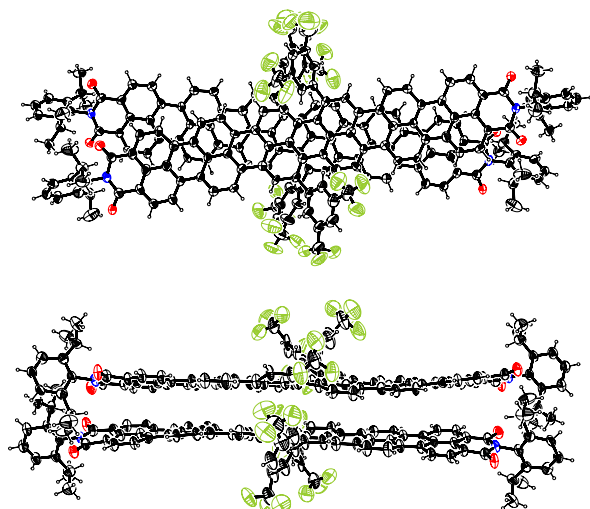


Figure 1. ヘキサリレンビスイミドの X 線構造解析。

トルエン中で測定したヘキサリレンビスイミドの吸収スペクトルは明確でシャープな振動構造を示し、会合の影響が少ないことが示唆された (Figure 2)。最大吸収波長は 921 nm の近赤外領域に観測され、また、2 つ目の振動バンドは 818 nm、3 つ目の振動バンドは 740 nm にピークがあり、可視光領域に吸収がほとんど無いことが明らかとなった。実際に吸収スペクトルを測定した溶液は無色であった (Figure 2)。

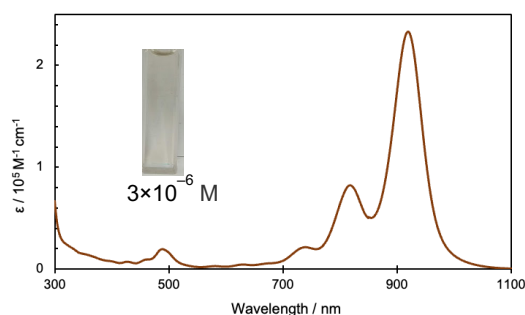


Figure 2. ヘキサリレンビスイミドのトルエン中の吸収スペクトル。

オリゴリレンビスイミドの先行研究では、分子同士の会合により、吸収スペクトルがブロードになり分子単体

の特性が十分に明らかにされていない [Chem. Eur. J. **2013**, *19*, 11842]。そこで、今回得られたヘキサリレンビスイミドが溶液中で二量体に会合していると仮定して、濃度ごとの ^1H NMR の化学シフトから会合定数を算出したところ、室温で 4500 M^{-1} 程度と見積もられ、吸収スペクトルを測定している状況では1%程度しか会合していないことが明らかになった。

本研究では π 共役系を一次元方向に伸ばしてアスペクト比を大きくした分子は可視光領域の電子遷移が禁制遷移となることを利用し、近赤外選択的に吸収する透明色素の合成に成功した。ナフタレンを 1,8 位の方法に 6 つ縮環して分子長を伸ばしたヘキサリレンビスイミドで最大吸収波長 921 nm を達成し、400 nm 以上にある吸収帯のうち近赤外領域の吸収の選択性が 75% となり、可視光を透過する無色のナノカーボン材料となった。

近赤外線吸収色素の用途としては、熱線遮断フィルムに留まらず、いずれの応用も可視部に吸収を示さない無色に近い近赤外線吸収色素が望まれている。今後はヘキサリレンビスイミドをポリマー中に分散し、実際にフィルムにしてその特性を調査する予定である。

最後になりましたが、本研究の遂行に多大なるご支援を賜りました公益財団法人カシオ科学振興財団に厚く御礼申し上げます。

〔発表論文〕

1. Seeking an Authentic Absorption Spectrum of a Soluble Hexarylene Bisimide towards the Narrowest NIR Absorption Bands, S. Yoshida, N. Kasakura, H. Morimoto, K. Matsuo, H. Hayashi, H. Yamada, R. Kanamori, S. Shimizu and N. Aratani, *submitted*.