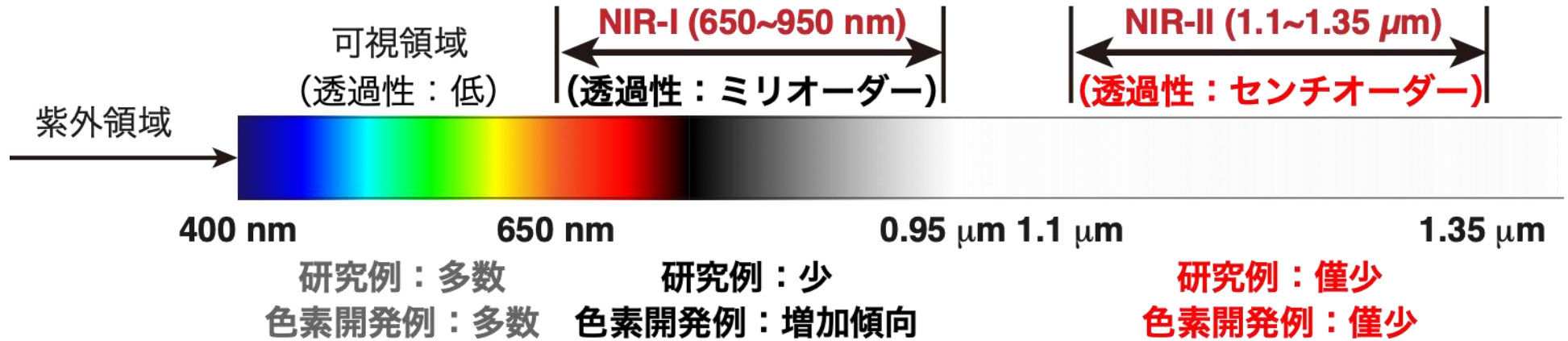


近赤外NIR-II領域を活用できる 新材料

金沢大学 ナノマテリアル研究所
准教授 古山 溪行

2023年10月20日

1. 近赤外光（NIR-II光）の特性と利点



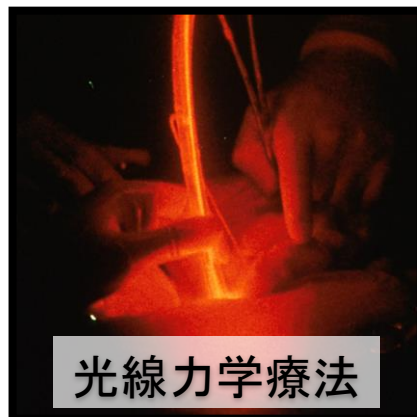
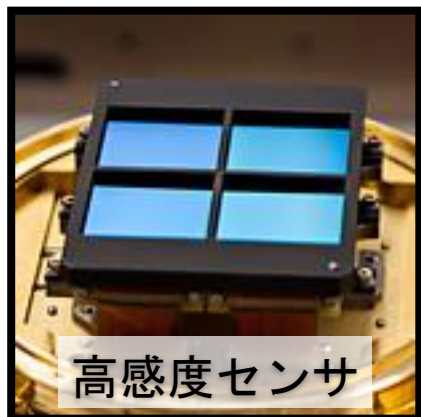
近赤外光の特性

850 nm LED
照射の様子
(ヒトの目に不可視)



- ◎ ほとんどの物質と相互作用しない
- ◎ 太陽光エネルギーの主要領域
- ◎ 生体に対する高い安全性・透過性

近赤外光が創る未来



- ◎ 未利用エネルギーの活用
- ◎ 非破壊分析・検出手法への展開
- ◎ 大型機器不要の診断技術
- ◎ 簡便な深部治療の適用範囲を拡大

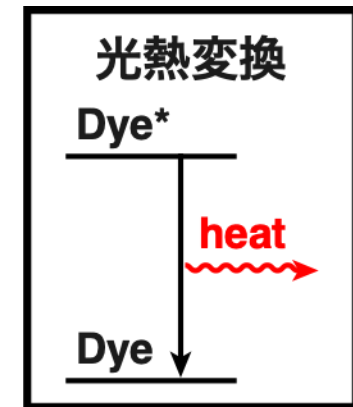
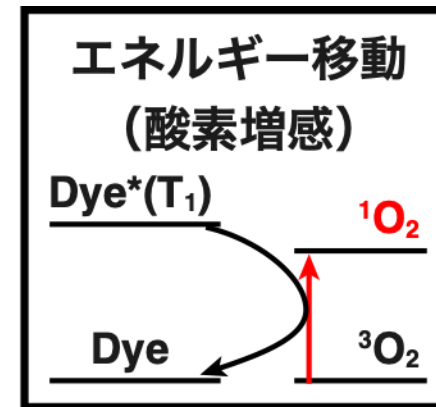
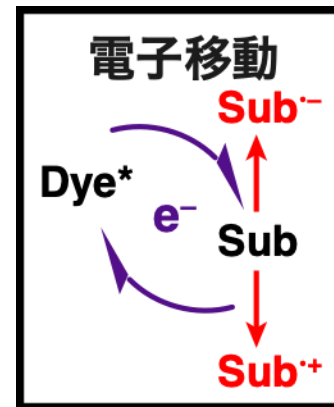
NIR-II 光吸収能を担保 + α が重要

- ・ 電気的特性（酸化還元電位）
 - ・ 分子配向能の制御（薄膜、粉末）
 - ・ 生体適合性（親水性）
- など.....

材料開発にあたり、多様な物性を同時に制御することが重要

光と相互作用した後は何が起きているか？

単純化すれば、**有機光反応**の組み合わせにより機能が発現すると考えられる。

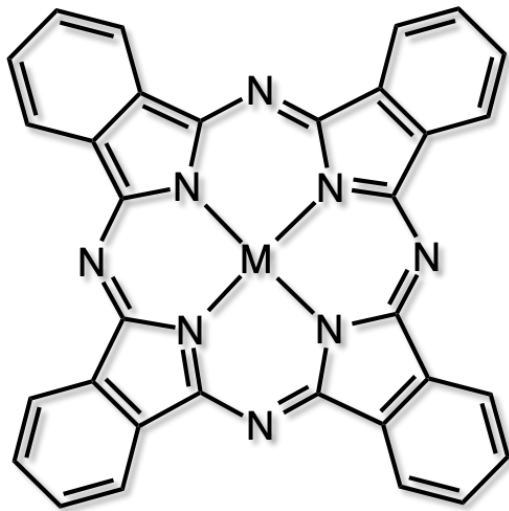


特定の目的の達成のために要求される特性

特定の波長と選択的に相互作用する（鋭い吸収ピーク）
可視光に対し近赤外光を選択的に吸収する
光励起状態を能動的に制御する

3. フタロシアニンを利用した近赤外色素創成

フタロシアニン



構造： D_{4h} 対称性

主吸収帯：600~750 nm程度

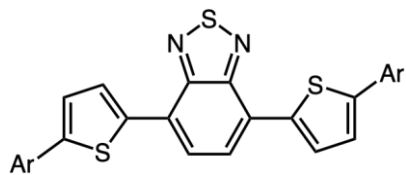
吸収強度： $10^4 \sim 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度

遷移構成：主に $\pi - \pi^*$ 遷移

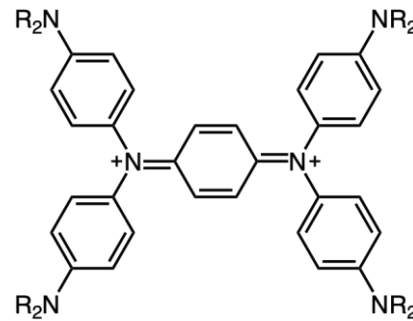
誘導体：多彩な置換基導入が可能

物性制御：系統的な研究多数

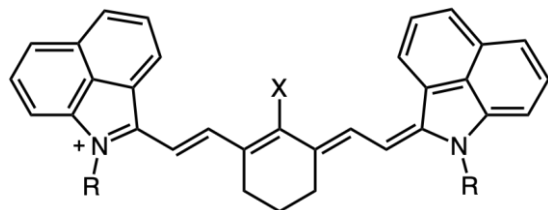
その他の有機近赤外色素との比較



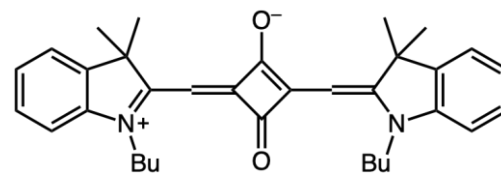
チアジアゾール



ジイモニウム



シアニン



スクアリリウム

フタロシアニンの特性

各種金属との複合化（導入）が容易
光励起状態において、金属特有の性質を用いることができる

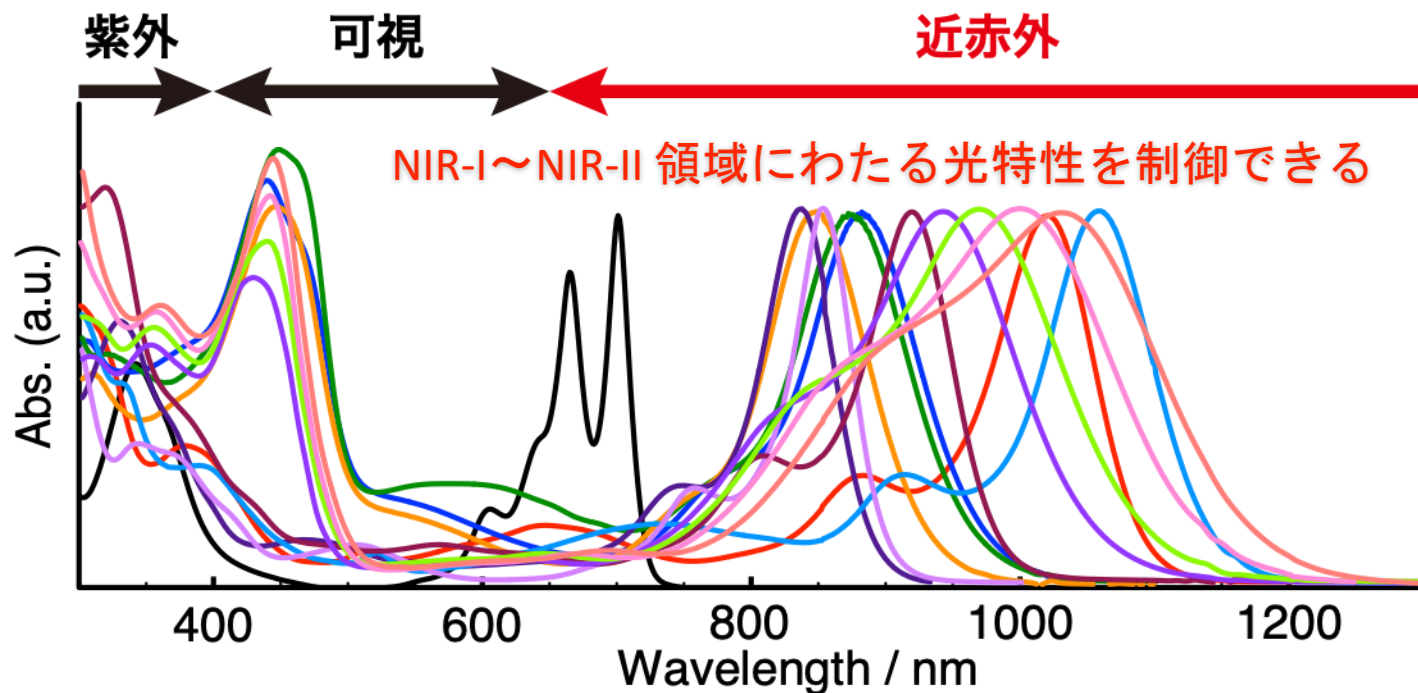
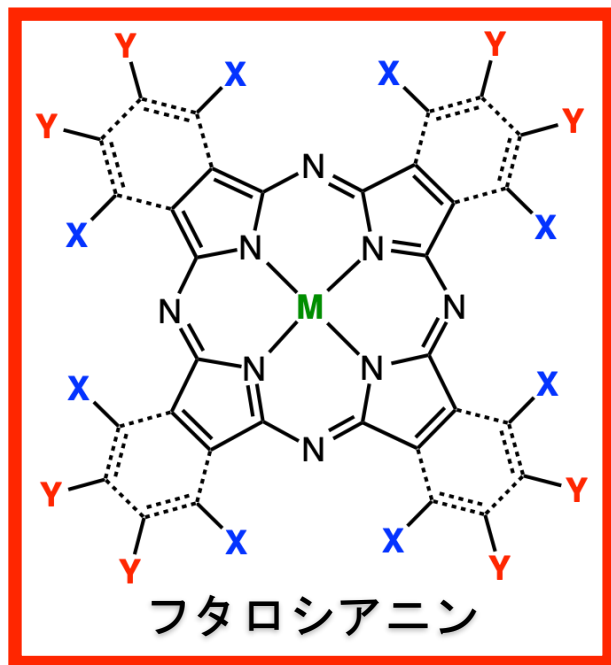
光・熱安定性に優れる

骨格が剛直であることによる。安定性は化合物により異なるが、高いものはレーザー照射等に耐えることができる

構造変換・物性調整が容易

自分たちが有する強みの一つ

4. フタロシアニンを用いた反応制御



触媒反応（近赤外光反応）への応用例

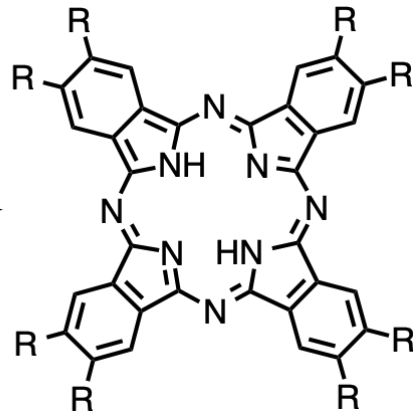
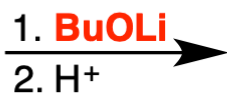


近赤外光の透過性を利用し
遮蔽条件下の選択的反応を実現



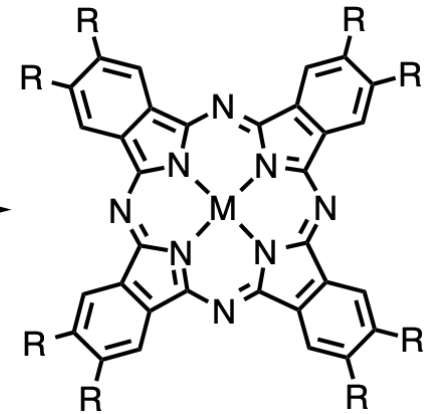
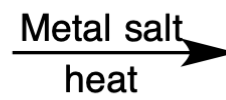
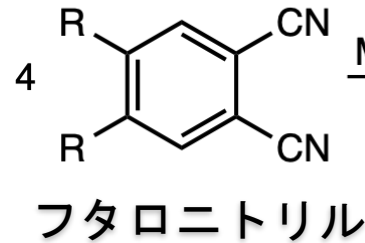
5. フタロシアニンのテーラーメイド性

リチウム法



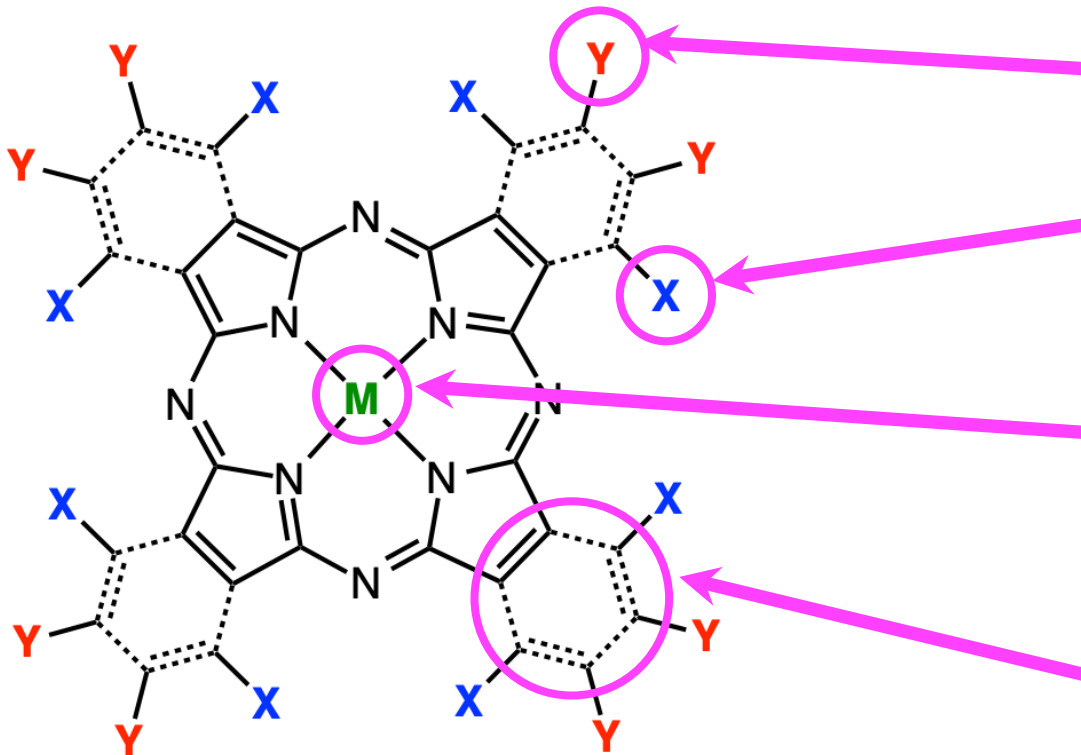
フリーベース体

鋳型法



金属錯体

置換基効果の利用によるフタロシアニン誘導体の光・電気特性制御



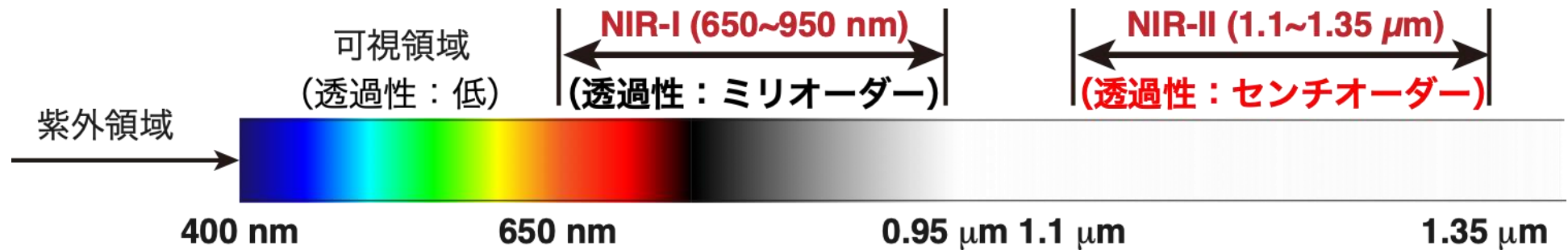
還元電位の調整

酸化電位の調整

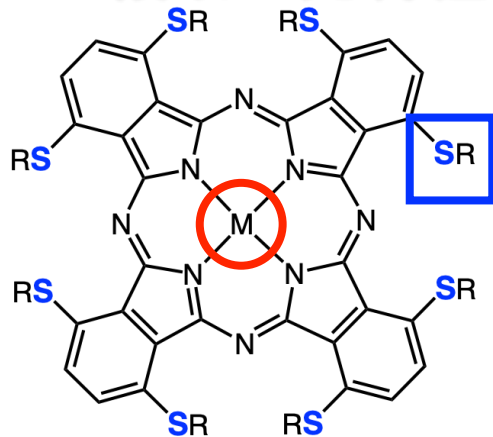
重原子導入による
三重項状態の長寿命化

吸収波長変化および
酸化・還元電位の正側シフト

6. 従来技術とその問題点

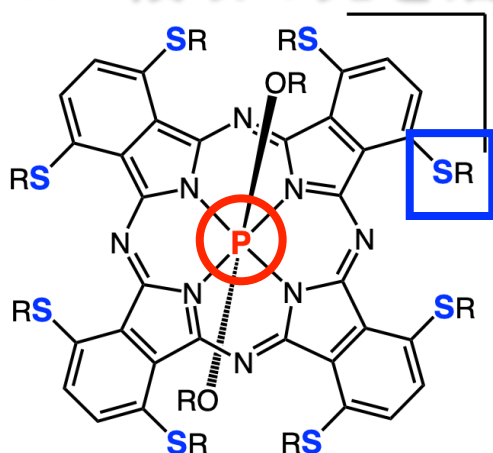


NIR-I 領域の光特性を自在に制御できるフタロシアニン材料



周辺に**硫黄**を導入した誘導体
中心元素、硫黄上置換基(R)を変えることで、
 750~850 nm程度の光を選択的に利用する
 ことが可能 (NIR-II光は利用できない)

NIR-II 領域の光を活用できるフタロシアニン材料

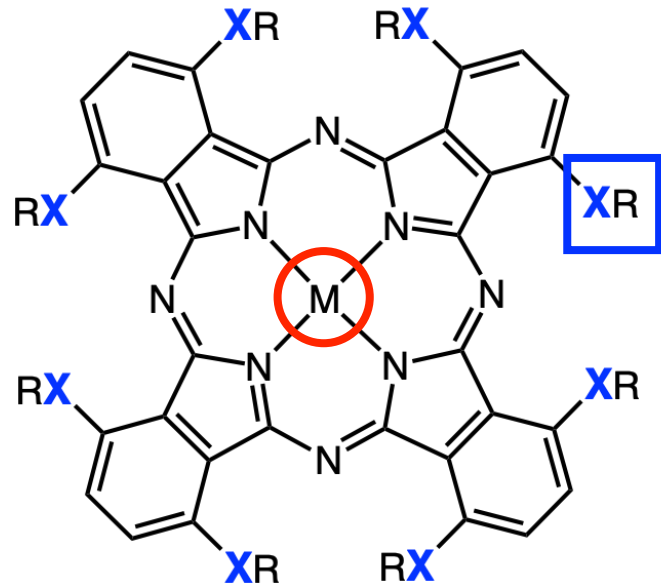


周辺に**硫黄**、中心に**リン**を導入した誘導体
 1000 nm~程度のNIR-II光の利用を実現
 置換基の組み合わせが重要であるため、
 さらなる誘導体化や波長選択性の向上は困難

Furuyama et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 765.

特開 2013-103911.

NIR-II 光吸収と自在な誘導体化を実現できる設計

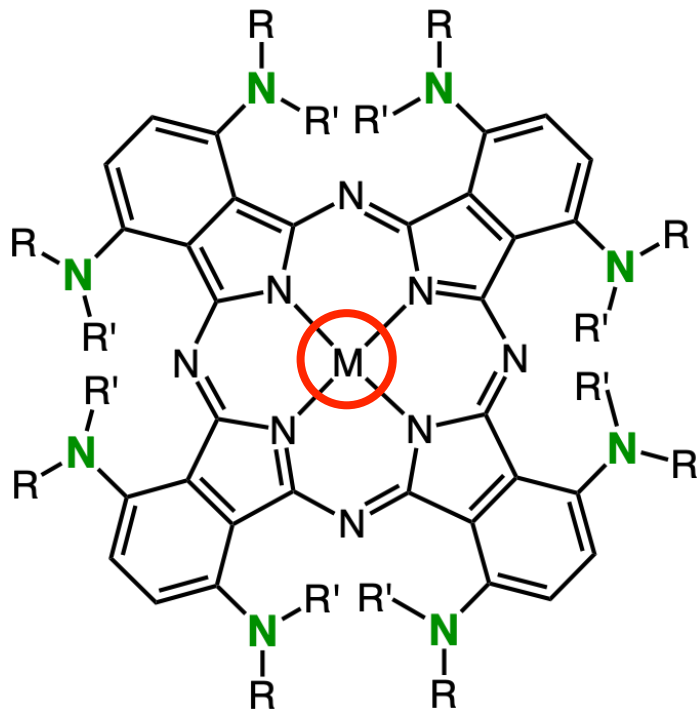


中心元素に頼らない設計

周辺に対する電子供与性元素の導入が
近赤外活用の鍵

硫黄よりさらに電子供与性の高い
元素を導入することで達成する

→ 窒素の利用



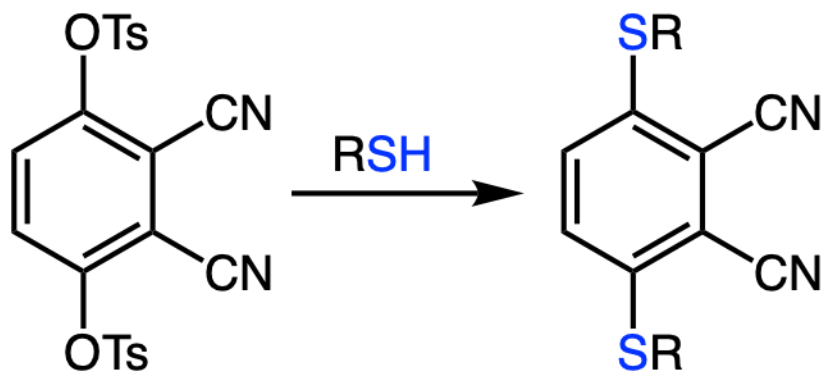
窒素上置換基(R, R')により吸収波長の微
調整も可能：

900～1200 nmの範囲において

望みの波長を選択的に吸収できる材料

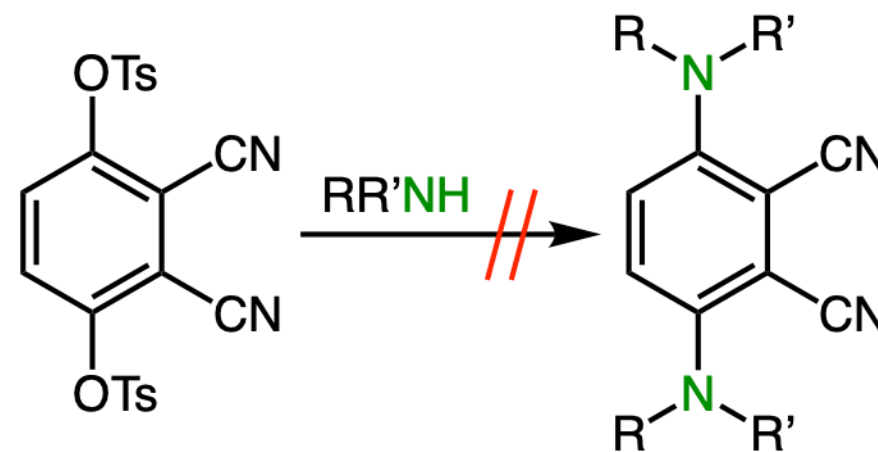
中心元素の利用により光励起状態の
能動的制御も可能

フタロシアニン前駆体の合成



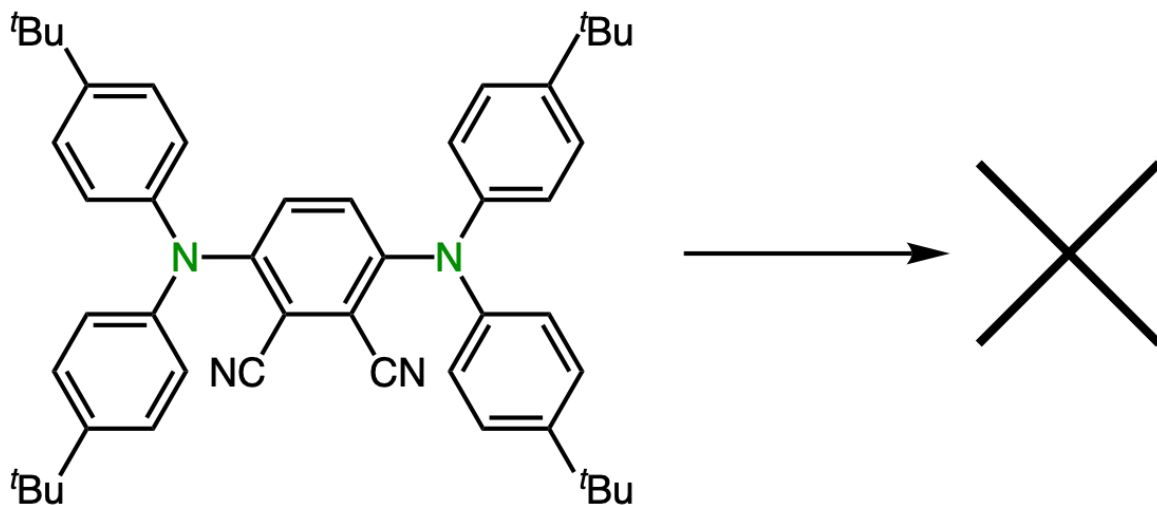
フタロニトリル

(フタロシアニン共通前駆体)



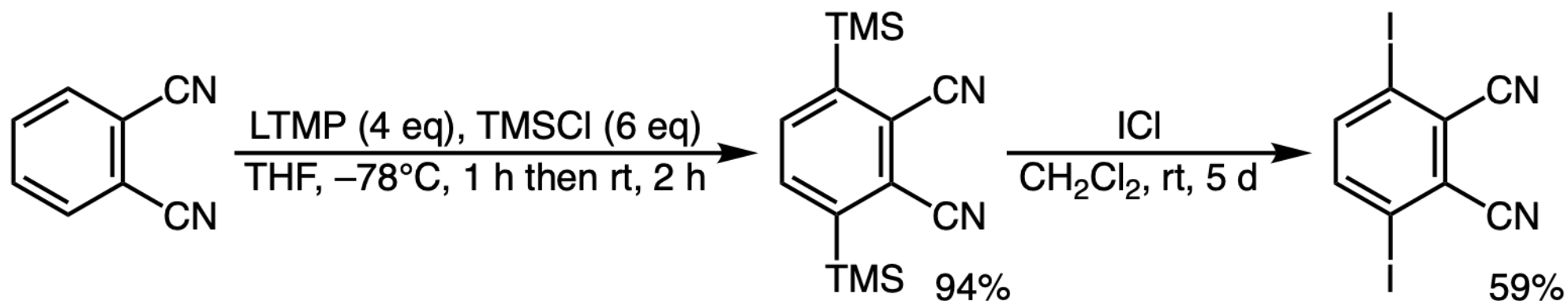
硫黄などを導入した誘導体の合成で使われていた手法は、**窒素誘導体においては適用できない**ことがわかっている。

フタロシアニンの合成

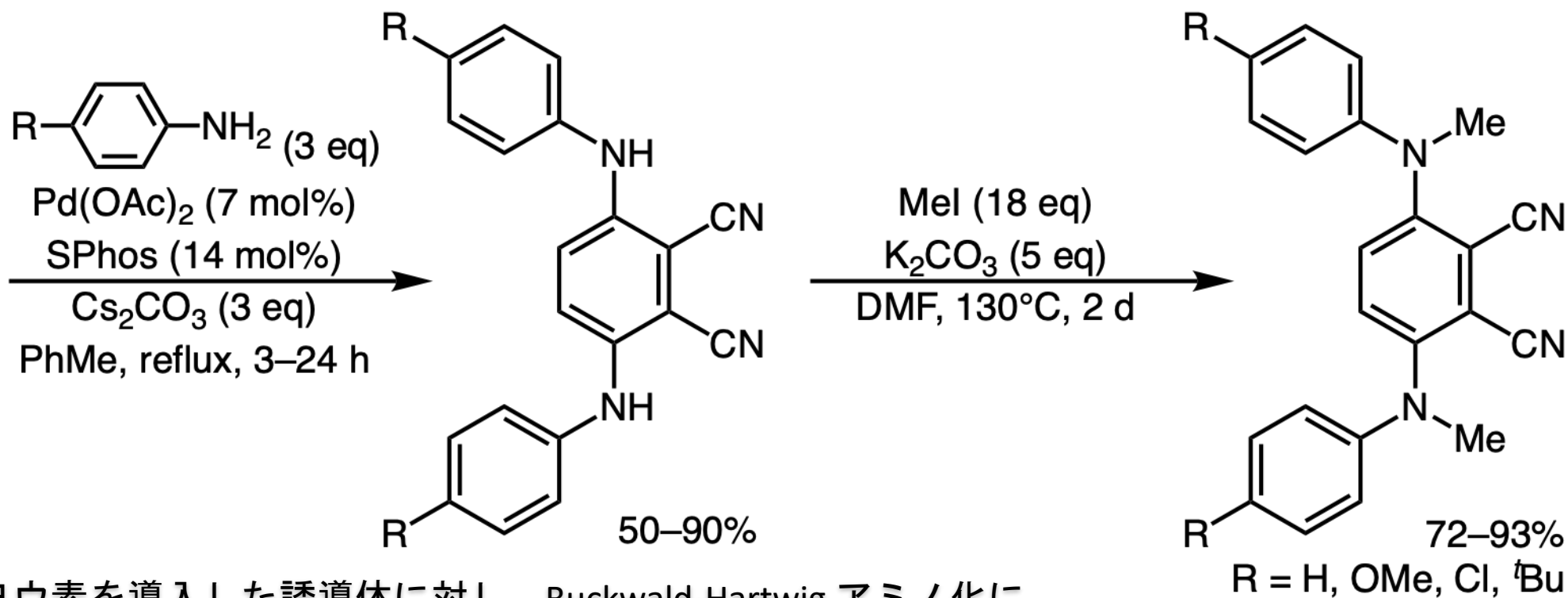


窒素を含むフタロシアニンは合成が困難とされている。前駆体の設計と環化反応の両方で**新手法**が必要。

9. 材料合成の手法 (1)

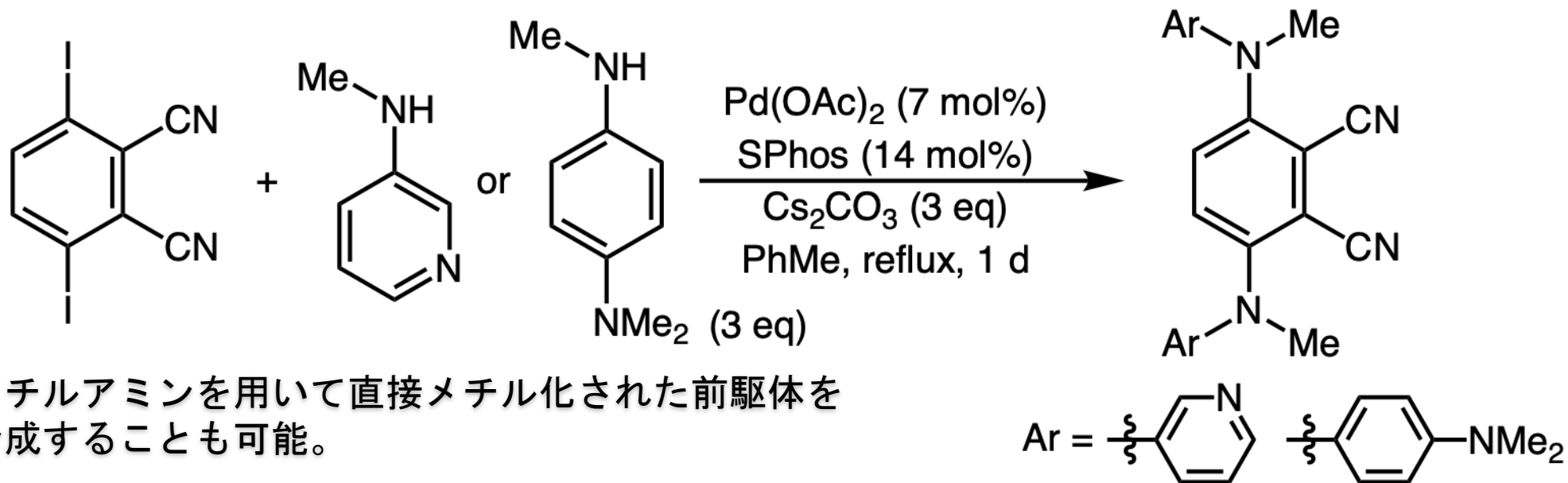


Furuyama et al. *J. Org. Chem.* 2019, 84, 14306.

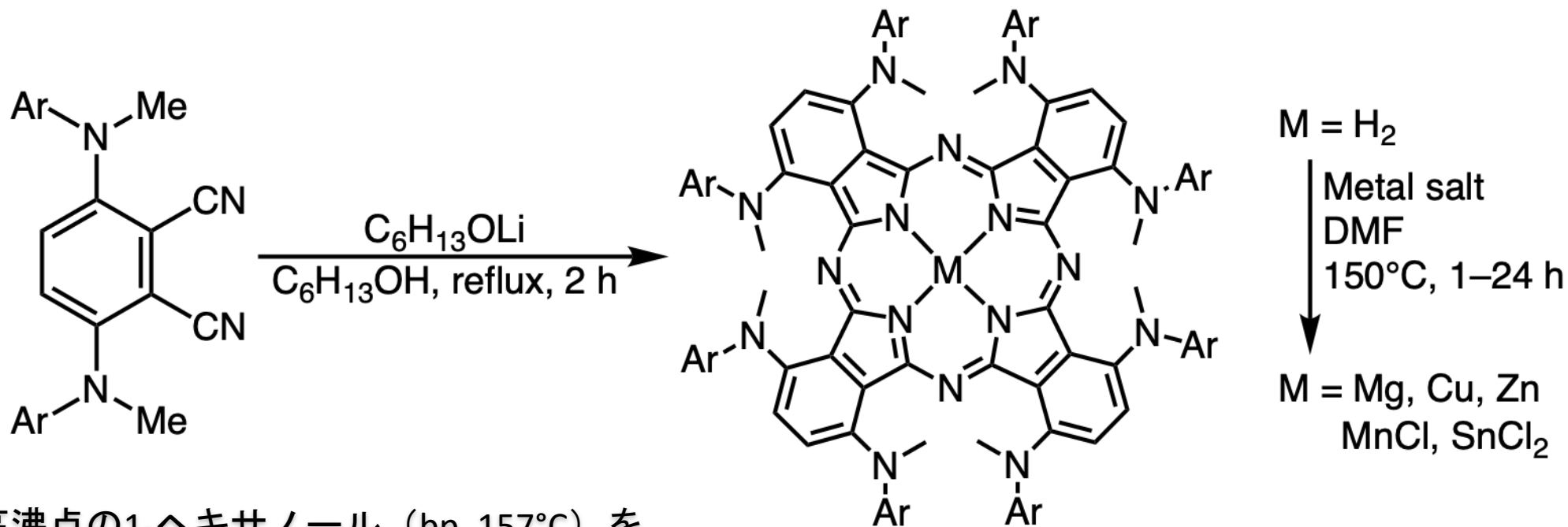


ヨウ素を導入した誘導体に対し、Buckwald-Hartwig アミノ化により窒素置換基を導入。環化の反応性を考慮し、メチル化したものを用いた。様々な電気的特性を有する官能基を導入可能。

10. 材料合成の手法 (2)

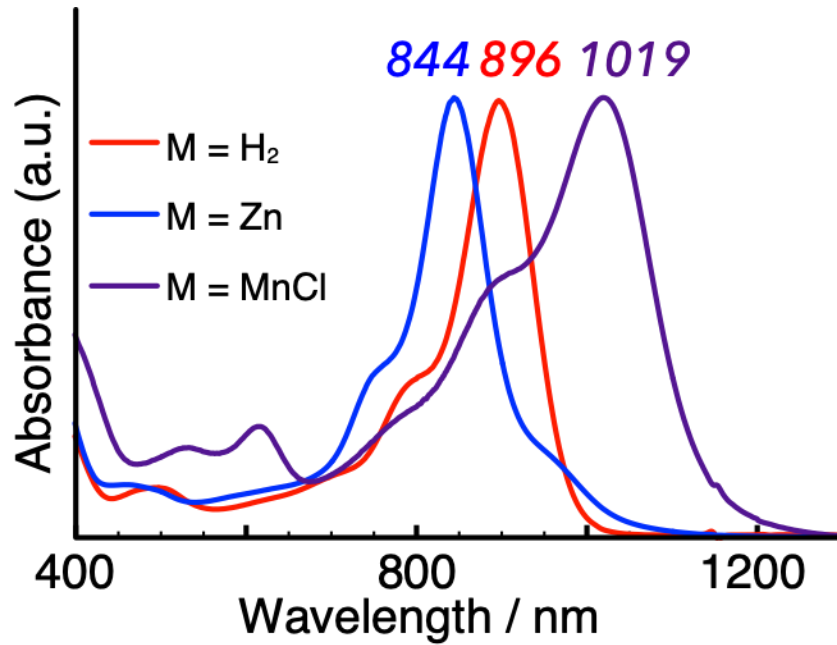


メチルアミンを用いて直接メチル化された前駆体を合成することも可能。

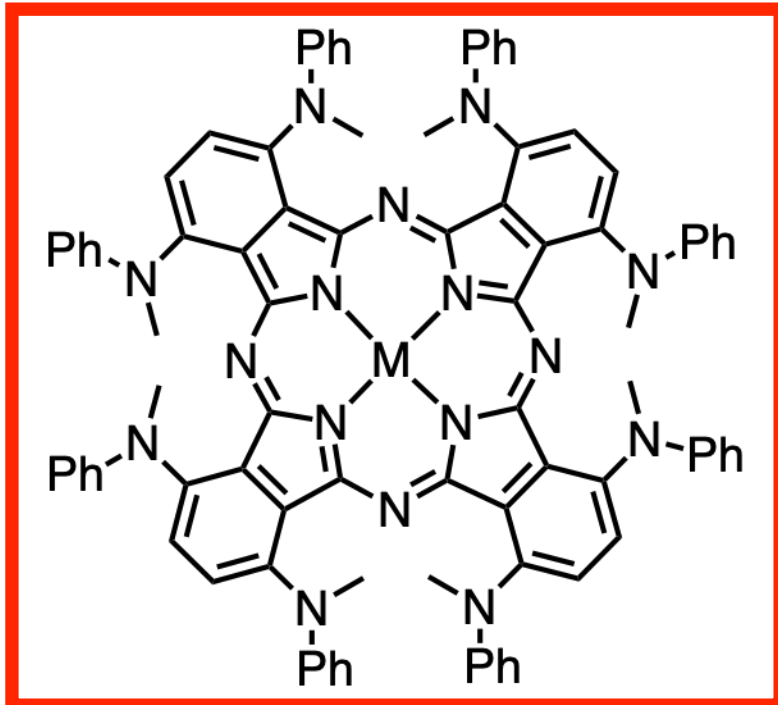
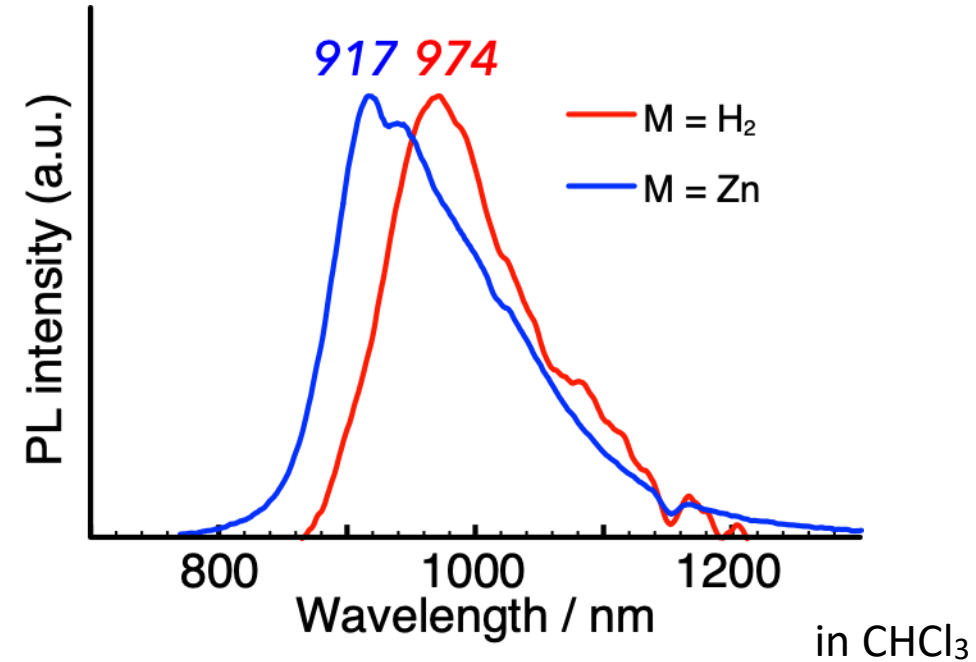


高沸点の1-ヘキサノール (bp. 157°C) を用いたリチウム法によりフタロシアニン¹を合成可能。
その後、中心にさまざまな元素を導入することも可能。

吸収スペクトル

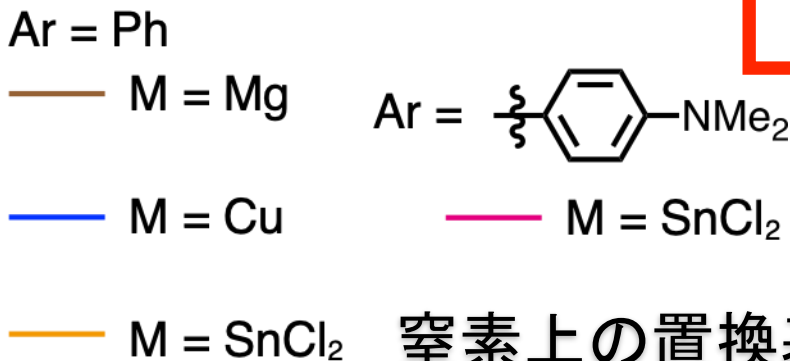
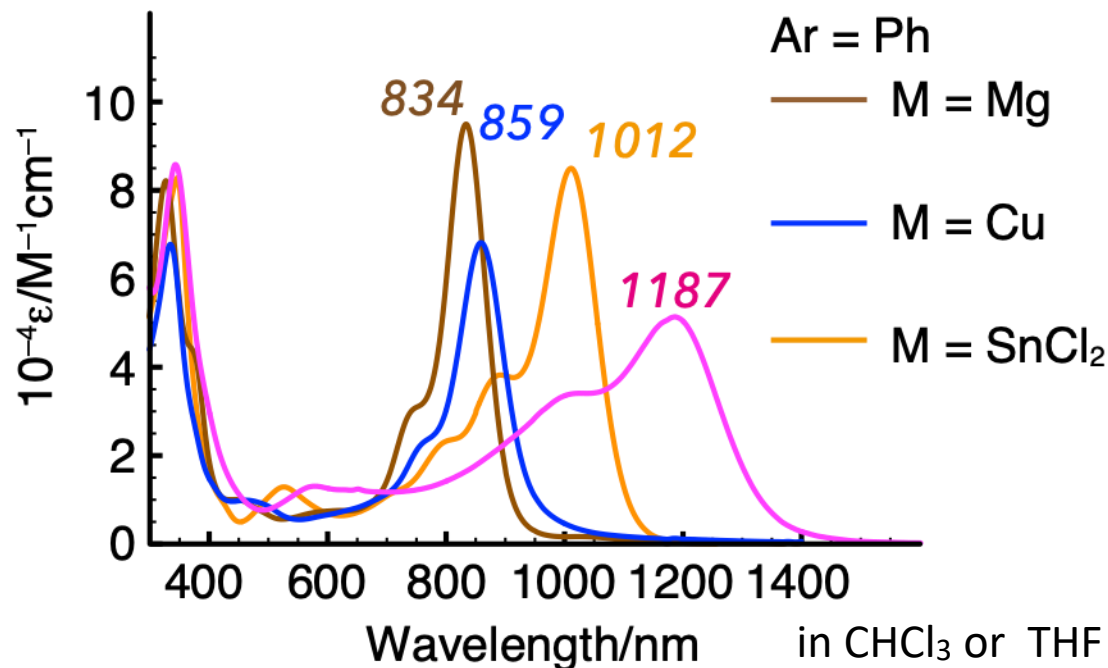
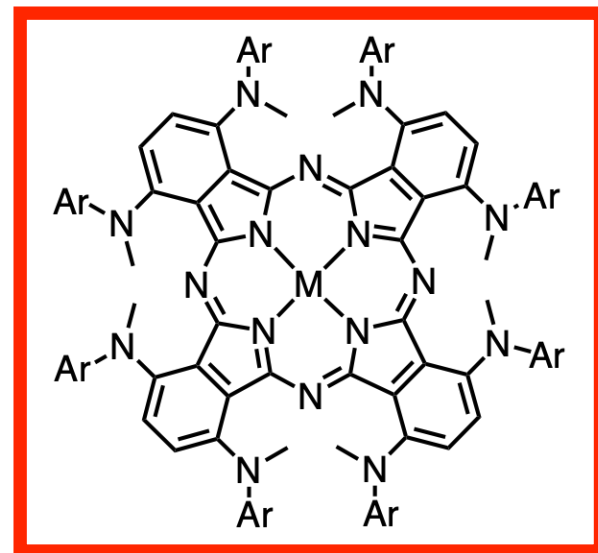
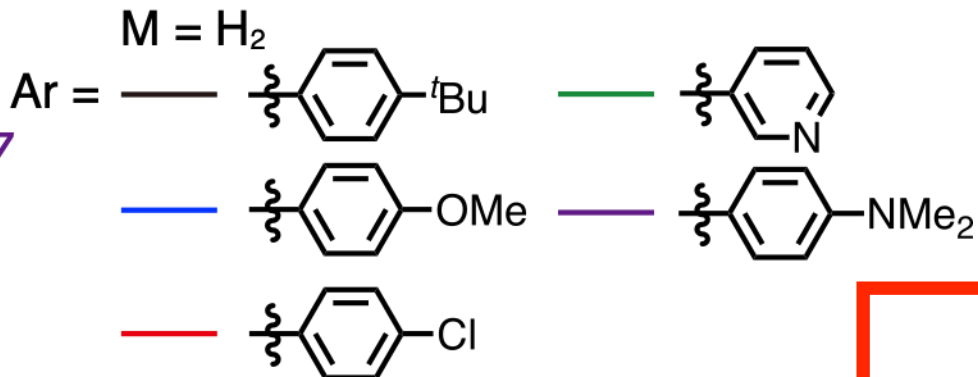
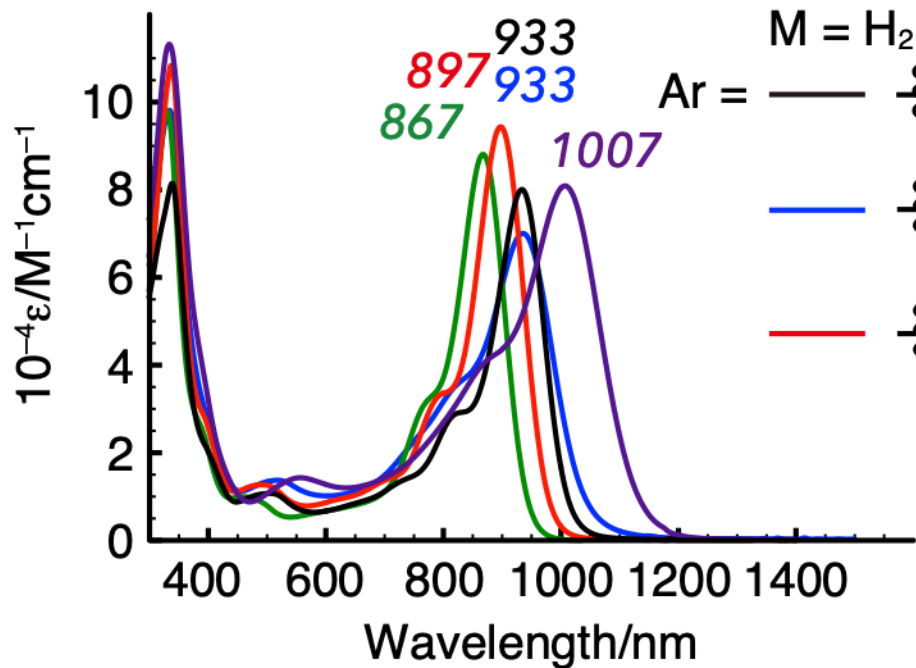


発光スペクトル



単純なフリーベース体においても、**900~1000 nm程度の光を活用**できる。中心元素を利用すればさらに長波長の光も利用可能。また、**NIR-II領域における蛍光も**確認できた。

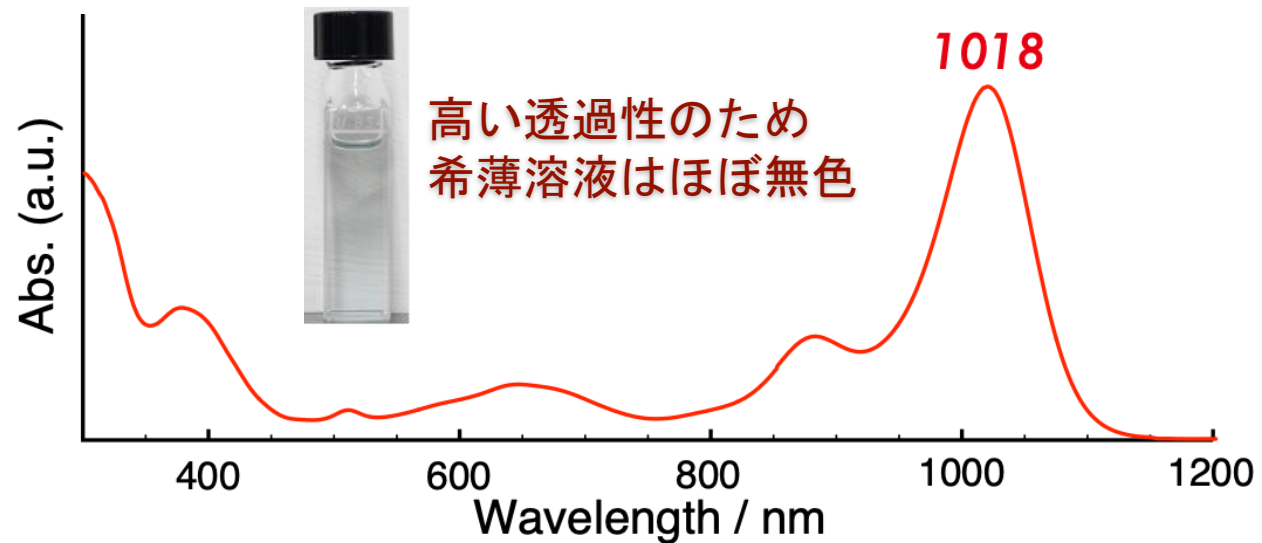
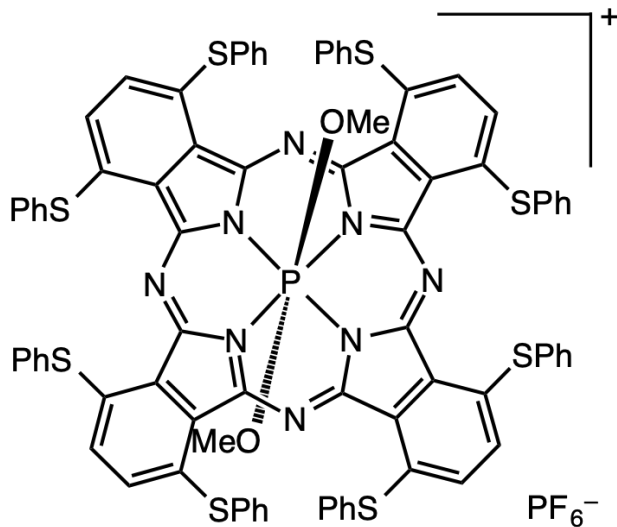
12. 材料の近赤外特性 (2)



窒素上の置換基、中心元素、
それらの組み合わせにより、
800~1200 nmの広い領域で
光特性を制御できる材料。

in CHCl₃ or THF

近赤外光を選択的に強く吸収する従来技術

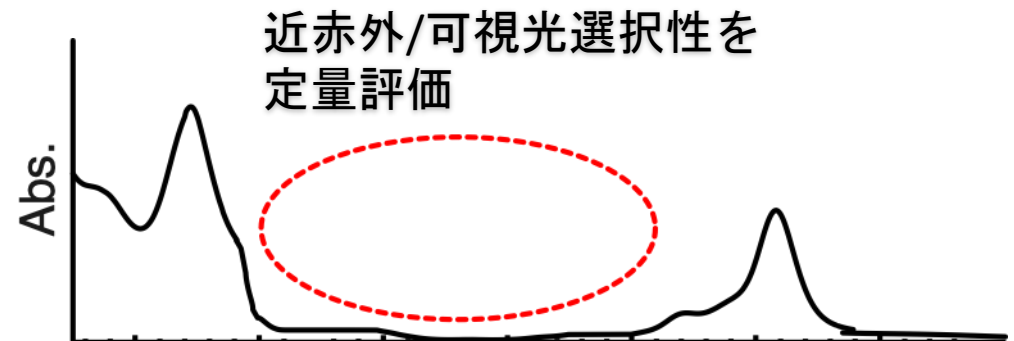
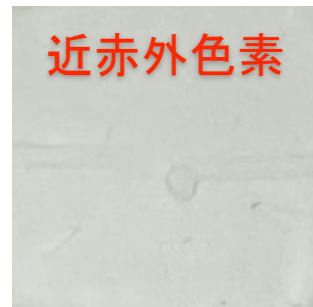


主吸収帯が近赤外領域：
近赤外光選択性の向上が期待

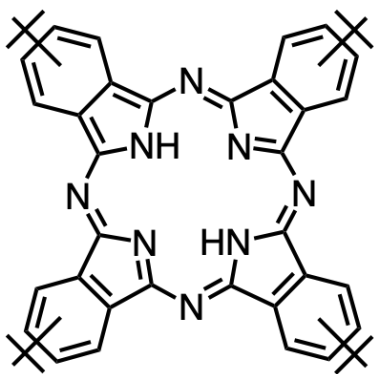
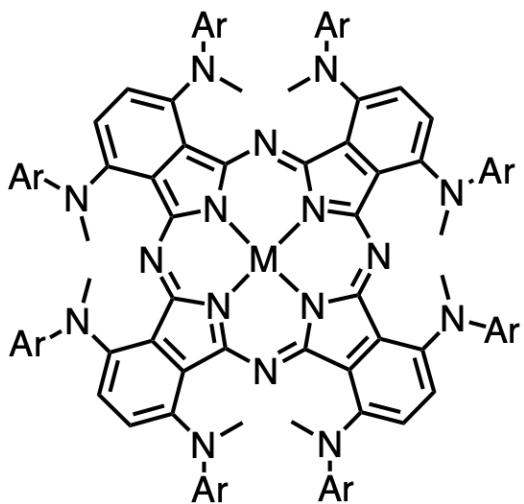
Furuyama et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 765.
特開 2013-103911.

本技術を用いた透明膜への展開

ガラス基板上に樹脂分散膜を作成し評価



14. 樹脂分散膜の物性 (1)

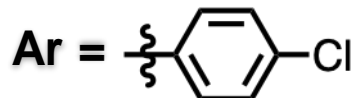


Pc-Std



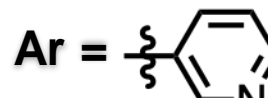
Pc-Std

110



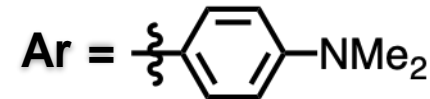
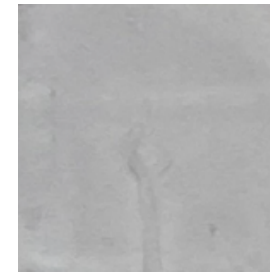
$M = H_2$

4.4



$M = H_2$

11



$M = SnCl_2$

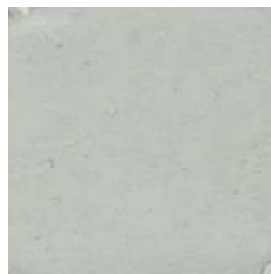
12



$Ar = Ph$

$M = Mg$

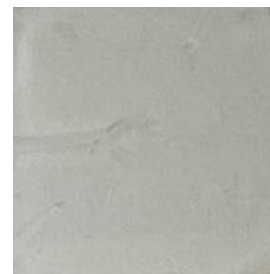
5.6



$Ar = Ph$

$M = Zn$

7.3



$Ar = Ph$

$M = MnCl$

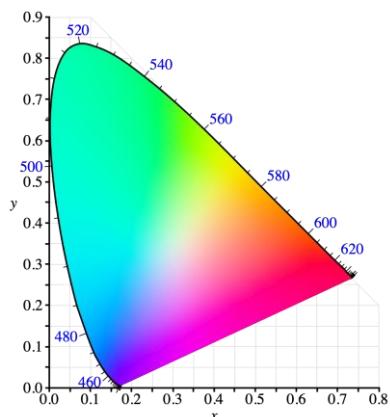
0.3



$Ar = Ph$

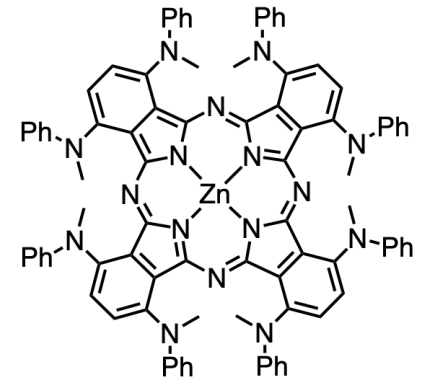
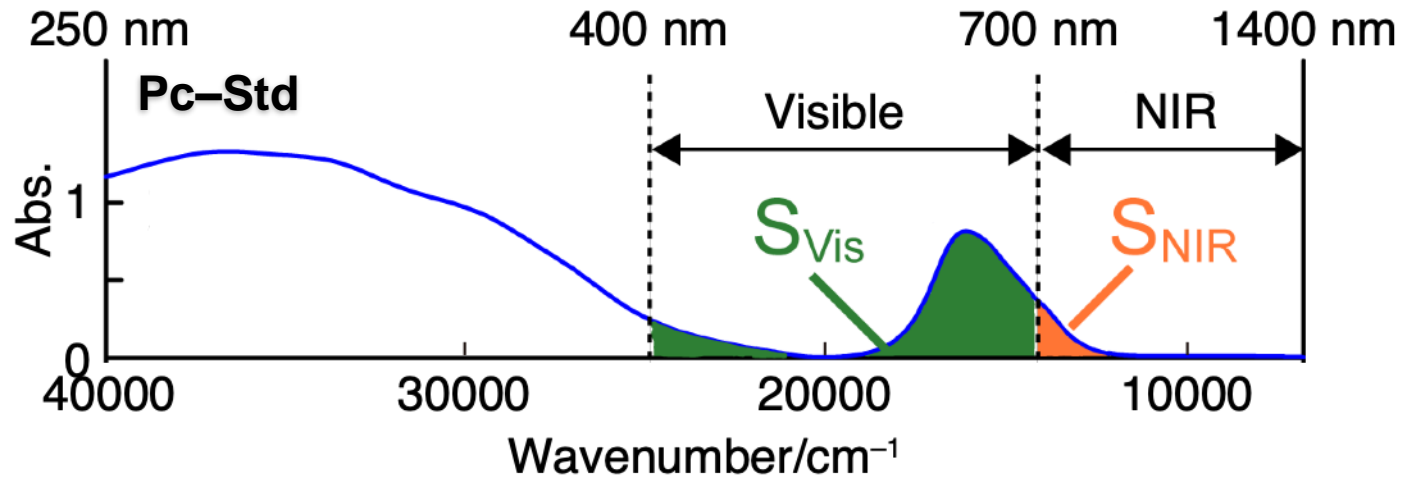
$M = SnCl_2$

14

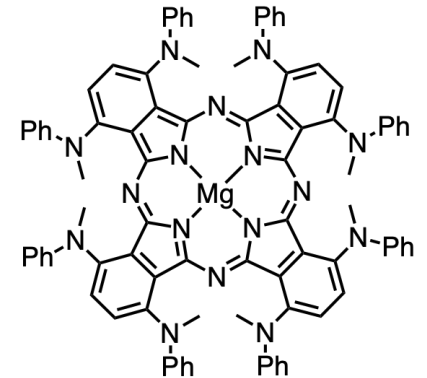


成膜条件：色素 0.5 mg / PMMA 0.5 mg / クロロホルム 0.5 mL
 混合液 50 μ L をガラス基板上にスピコート (2000 rpm, 30 s)
 拡散反射スペクトルにおけるCIE色空間の原点からの距離により評価。
 主吸収帯の位置と明確な相関は見られないものの、**高い透明性を有する材料として利用できる色素があることを確認。**

15. 樹脂分散膜の物性 (2)



X

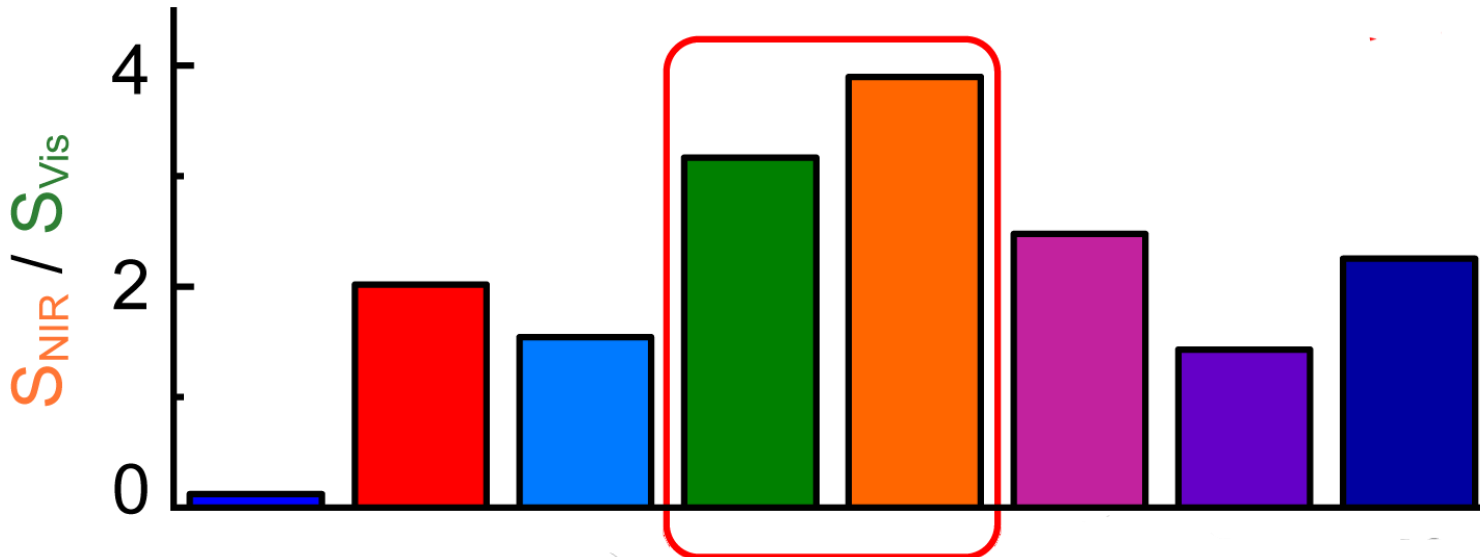


Y

Pc-Std

X

Y



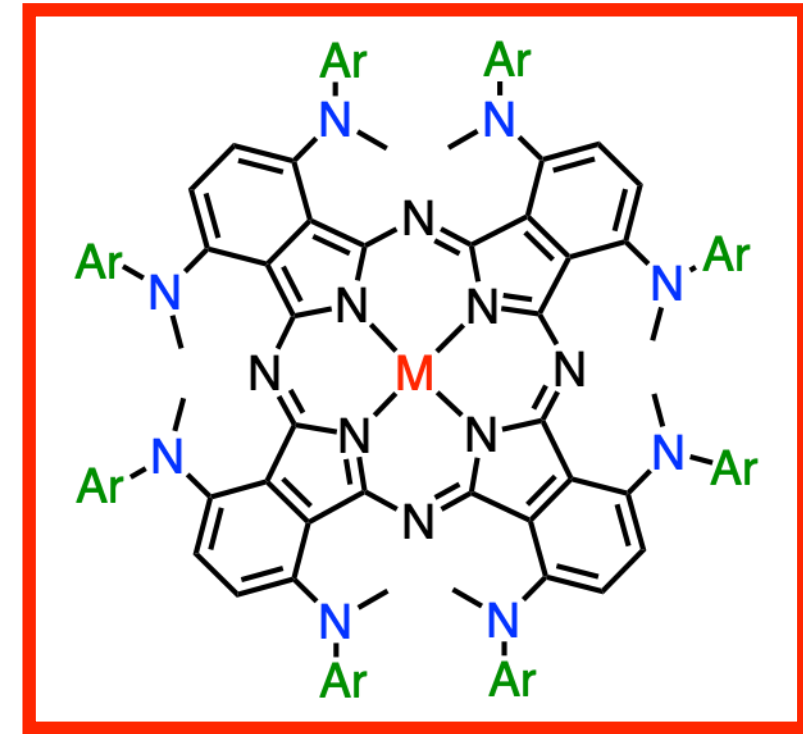
拡散反射スペクトルにおける吸光度の比で評価。
CIE座標を用いた評価と良好な相関が得られた。

近赤外NIR-II領域（～1,200 nm）と強く相互作用する新材料として、周辺に窒素を8つ導入したフタロシアニン誘導体の製造法を確立した。

従来技術との比較

その他の近赤外色素や、従来のNIR-IIフタロシアニン材料と異なり、周期表内の様々な元素を中心に導入することができ、近赤外発光特性をはじめとした光励起状態を能動的に制御することが可能。

窒素上置換基の調整により、800～1200 nmの光特性を精密に制御することができる。



応用利用

高い透明性を持つ樹脂分散膜を容易に調整できる。
近赤外光に対し高い選択性を有する材料へ各種適用可能。

大量合成における問題

合成はラボスケールのみで確認。
大スケールでの製造可否は未検討。

近赤外光特性の予測性

量子化学計算により、主吸収帯の位置はある程度予測可能。しかし、近赤外光選択性（透明性）は現状予測困難。

近赤外光活用、透明色素利用に興味を持つ
企業との共同研究を希望

想定される応用としてレジスト、センサ、
セキュリティ材料、光温熱治療剤など。
その他、新しい近赤外光材料を探索している
要件にも貢献できると思われる。

その他、多数の近赤外色素およびこれらを
触媒等に応用した系を所有しています。
近赤外光に関する案件あればお声がけください。

- ・ 発明の名称：
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
- ・ 公開番号：特開 2023-066025
- ・ 出願人：国立大学法人金沢大学
- ・ 発明者：古山溪行、中谷友哉、前田和哉、
前多肇、千木昌人

2015年11月～

金沢大学にて近赤外光材料に関する研究開始
現在までにのべ8社と共同研究経験
例：特許 6767695号

2018年

JST さきがけ「反応制御」領域に採択

2022年

NEDO「若サポ」事業に採択

金沢大学ティ・エル・オー
ライセンシング・アソシエイト
山田 光俊

TEL: 076-264-6115

FAX: 076-234-4018

e-mail: info@kutlo.co.jp