

安定な開殻電子状態化学種を活用した 近赤外応答色素材料の開発

兵庫県立大学 大学院理学研究科物質科学専攻

吾郷 友宏

1. はじめに

近赤外光 (near infrared, NIR) 吸収材料は、生体イメージング、光線力学療法、光免疫療法といった医療方面から、ディスプレイ用フィルター、太陽電池や NIR 発光素子等の材料分野に至る広範な領域で注目されている。特に、太陽光エネルギーの約 50%を占める NIR 光の活用は、有機太陽電池や有機光触媒に代表される光エネルギー変換技術の革新に重要であるが、現行の NIR 色素は、耐久性や溶解性が低い、吸収波長が短い、吸収係数が小さいなど課題が多い。NIR 吸収材料には拡張 π 共役化合物や遷移金属錯体が用いられてきたが、分子の巨大化に起因した溶解性の低下や合成の困難さに加え、拡張 π 共役系や金属錯体に起因する耐久性の低下が実用上の問題となっている。特に 1000 nm 以上の NIR-II/III 吸収材料では、分子の HOMO-LUMO エネルギーギャップを 1 eV 程度まで縮小する必要があり、分子設計や合成が極めて難しい。また、可視透明な NIR 吸収材料は IR カットフィルターや有機太陽電池の増感剤への利用が期待されるが、現行の NIR 吸収材料は可視領域でも強い吸収を持っており、可視透明性と NIR 吸収の両立は挑戦的な目標である。

このような背景から、既存の色素とは電子状態が全く異なる開殻性分子の光吸収材料への応用に関心が持たれている。開殻性分子は不対電子に起因した特異な構造や物性、反応性を示すため、古くからラジカルやジラジカルなどの開殻性化学種に関する研究が行われてきた。機能性分子への展開も活発であり、有機伝導体、電池材料、二光子吸収体、一重項分裂材料、磁性材料など、開殻系の特性を活かした機能性材料が報告されている^{1,2)}。こうした特徴から、従来は物理有機化学分野の研究対象であった安定開殻化学種が材料化学や応用物理等の他分野からも注目されており、新しい構造と機能を持つ安定開殻性化学種の創出は広範な分野にインパクトを与えうる。安定ラジカルの SOMO-LUMO・HOMO-SOMO 遷移は閉殻分子の HOMO-LUMO 遷移に比して長波長側に現れることが多く、実際に窒素原子を中心元素とした安定ラジカルであるトリアリールアミニウムラジカルカチオン ($\text{Ar}_3\text{N}^{+\cdot}$) の NIR 吸収が報告されているが、吸収波長は 900 nm 付近で NIR-II/III 領域に達していない。

安定開殻性化学種の中でも、アミノキシラジカル (aminoxyl radical、以下 AOR と略す) は合成容易で耐久性も高いため、スピンプローブ、有機酸化触媒、有機二次電池、磁性体など様々な分野で活用されてきた。一方、色素や発光体などの光機能性分子への利用は進んでおらず、その原因として最低励起状態が $\text{SOMO} \rightarrow \pi^*(\text{N-O})$ への $n\text{-}\pi^*$ 型の励起のため、遷移確率が小さく光吸収・発光が弱いことが挙げられる。以前に筆者は、安定な AOR をホウ素錯体化することで、強い NIR-II 吸収を示す安定開殻有機化合物である化合物 **1** を報告している (図 1)³⁾。ホウ素錯体化によってラジカルの安定性が向上すると共に、電子供与体 (ドナー、D) であるアミノ基から、電子受容体 (アクセプター、A) であるラジカル部位への分子内電荷移動による NIR 吸収が発現した。錯体 **1** は既存の NIR-II 吸収材料に比べ、分子サイズが小さい、安定性が高い、吸収係数が大きい、と優れた特徴を持つ。

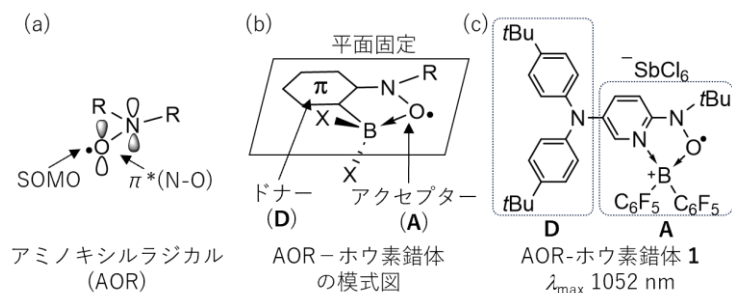


図 1. アミノキシラジカル (AOR) およびホウ素錯体 1

本研究課題では、前述した NIR-II 吸収特性を持つ AOR-ホウ素錯体 **1** を基に、吸収の NIR-III への長波長化と可視光透過性の獲得を検討し、可視透明な NIR-III 吸収材料を開発する。NIR-III 領域で強い吸収能を持つ色素の例は少なく、可視光透明性を併せ持った材料はさらに限られている。開発した開殻性有機化合物を用いた NIR の光熱変換特性などを調査することで、NIR 吸収材料としての性能を評価する。本研究で開発する開殻性有機化合物は、有機太陽電池の NIR 増感剤や光熱変換材料など、太陽光からのエネルギー発生技術への展開が可能であり、カーボンニュートラルの進展に貢献できると考えられる。また、本研究課題を検討する中で開殻性 NIR 吸収色素の探索も並行して進めており、ホウ素と窒素原子を含有する共役化合物の 2 電子酸化で得た開殻性電子構造を持つ安定ジカチオン化合物の合成を達成したので併せて報告する。

2. AOR ホウ素錯体を基本構造とした新規 NIR 応答材料の開発

錯体 **1** から π 系を共役拡張したアミノキシラジカルホウ素錯体 **2**、および **1** や **2** の構造からホウ素部位を取り除いたアミノキシラジカル **3,4** を合成し、それらの UV-vis-NIR スペクトルを測定した (図 2、3)。錯体 **2** は錯体 **1** に比して最長吸収帯が長波長シフトしており、特に吸収端が 1900 nm に至るといふ顕著な長波長化が見られた。また、ホウ素部位を除いたアミノキシラジカル **3,4** では吸収波長は 600 nm 付近に留まっており、加えて π 系の拡張による吸収の長波長化も見られなかった。このようなホウ素錯体化に伴う吸収の顕著な長波長化の原因について密度汎関数法 (DFT) 計算で検討を行った。図 5 に示すように、ホウ素部位の無いラジカル **3,4** ではスピン密度は NO 部位とピリジン環に局在しており、 π 拡張の影響がほとんど見られないのに対し、ホウ素錯体 **1,2** では不対電子が π 系全体に非局在化していた。とりわけ新たに合成した錯体 **2** では、NO 部位よりも電子供与基であるアミノ基側に不対電子・スピンが分布していた。このような特異な電子構造が、錯体 **2** で見られた NIR-III に至る長波長吸収特性の原因と考えられる。一方で可視光透明性に関しては、合成した AOR 錯体はいずれも可視領域に第二吸収帯を有しており、暗紫色 (**1**) または暗緑色 (**2**) の強い着色が見られた⁴⁾。AOR ラジカルの π 共役系やホウ素部位のさらなる最適化検討を行うことで可視吸収帯を短波長化し、目的とする可視光透明性の向上を引き続き検討する。また

今回の研究期間内では、目的の 1 つとしていた AOR 錯体を用いた光熱変換特性の調査には至らなかったため、継続して検討を行っていく。

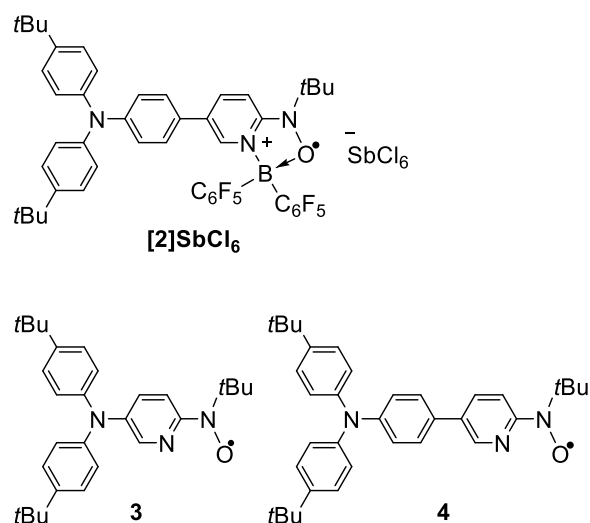


図 2. 合成した開殻性化合物

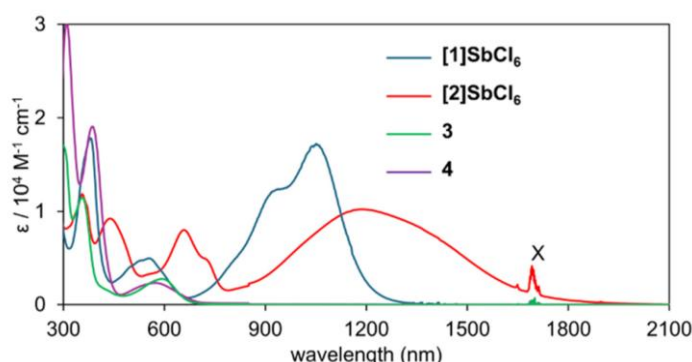


図 3. 合成した開殻性化合物の紫外可視近赤外吸収スペクトル

3. 開殻電子構造を持つジカチオン化合物の合成と NIR 吸収特性

本研究を進める中で、ホウ素原子—窒素原子間の電子的相互作用に立脚した新しい開殻性 NIR 吸収色素の探索を平行して行っており、その検討からジベンゾアザボリン⁵⁾と呼ばれる含窒素・ホウ素共役化合物の 2 電子酸化で得られるジカチオン化合物が、開殻電子構造を持つ一重項ジラジカル分子であり、強い NIR 吸収を持つことを見出した⁶⁾。

図 4 に示すように、ジベンゾアザボリン誘導体 Dpa₂DBAB は可逆な 1 電子 2 段階の酸化が可能である。ラジカルカチオン Dpa₂DBAB⁺では 2200 nm を超える超長波長吸収を持ち、ジカチオン Dpa₂DBAB²⁺は 1200 nm に極めて強い吸収帯を有していた (図 5)。Dpa₂DBAB⁺の単離には至らなかったものの、ジカチオン Dpa₂DBAB²⁺は空気・水に安定な結晶性固体として得られ、その構造は単結晶 X 線構造解析、元素分析、電子スピン共鳴、および量子化学計算により明らかにした。本ジカチオンは開殻性の一重項状態 (シングレットビラジカル) を規定電子状態としており、スピン反転した三重項状態との熱平衡にあることが分かった。一重項状態と三重項状態は NIR 吸収特性などの物性が異なることから、本ジカチオンは温度や磁場、光照射と

いった外部刺激に応答して NIR 吸収のスイッチングが可能と考えられる。現在、本ジカチオンの外場応答性と、それに伴う NIR 吸収特性変化を調査中である。

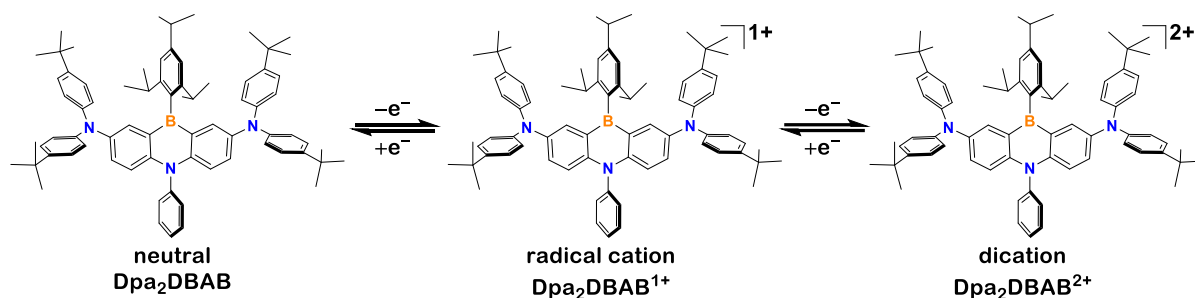


図 4. ジベンゾアザボリン誘導体 Dpa₂DBAB の酸化によるラジカルカチオン Dpa₂DBAB¹⁺およびジカチオン Dpa₂DBAB²⁺の発生

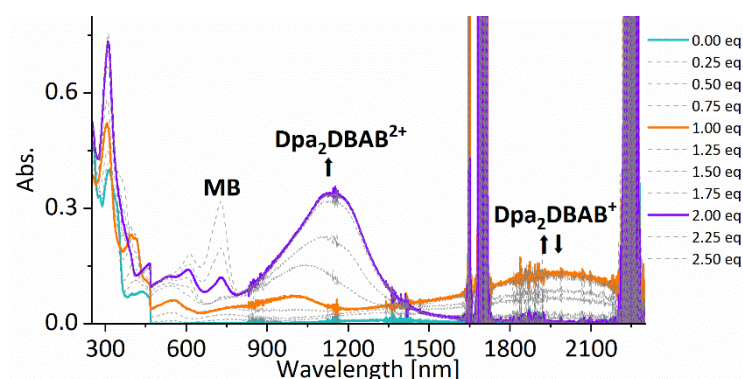


図 5. Dpa₂DBAB の酸化に伴う紫外可視近赤外吸収の変化

9. まとめ

本研究では、NIR 吸収材料の課題である NIR-II/III 吸収特性の向上と可視光透明性の両立を目指し、安定ラジカルであるアミノキシルラジカルとホウ素を複合化した新規安定開殻有機化合物を開発し、既報の NIR 吸収色素に比して吸収の長波長化を達成した。可視光透明性に関しては完全な可視光透過性には至らなかったため、今後も引き続き検討を行っていくとともに、NIR 光を用いた光熱変換への応用を試みる。また、本研究課題を進める中で、新たな安定開殻有機化合物であるジベンゾアザボリン誘導体のラジカルカチオンやジカチオンを見出し、特にジカチオンについては開殻性の一重項状態と三重項状態が熱平衡にあり、外部刺激によるスピン状態の変化に伴った NIR 吸収特性のコントロールが可能と考えられる結果 k を得た。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 天野工業技術研究所 様から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) Chen, Z. X.; Li, Y.; Huang, F. “Persistent and Stable Organic Radicals: Design, Synthesis, and Applications”, *Chem* **2021**, *7*, 288-322.
- 2) Kubo, T.; Abe, M. “Introduction: Persistent and Stable Organic Radicals”, *Chemical Reviews* **2024**, *124*, 4541-4542.
- 3) Nakamura, M.; Hyakutake, R.; Morisako, S.; Sasamori, T.; Mizuhata, Y.; Tokitoh, N.; Nakashima, K.; Fukumoto, H.; Agou, T. “Boron complexes of p-extended nitroxide ligands exhibiting three-step redox processes and near-infrared-II (NIR-II) absorption properties”, *Dalton Transactions* **2022**, *51*, 13675-13680.
- 4) Kuroda, T.; Yang, P.; Nakamura, M.; Hyakutake, R.; Fukumoto, H.; Oshiki, T.; Nishina, Y.; Masada, K.; Sasamori, T.; Mizuhata, Y.; Kubo, K.; Inoue, R.; Agou, T. “Control of the electronic and optical properties of aminoxyl radical via boron complexation”, *Dalton Transactions* **2025**, *54*, 951-956. Selected as “*Dalton Transactions 2025 HOT Articles*”.
- 5) 吾郷友宏、川島隆幸、“ホウ素の特性を活用した機能性 π 共役分子の合成と性質”、有機合成化学協会誌、2013 年、71 巻、pp. 330-340。
- 6) Yang, P.; Chen, T.; Kuroda, T.; Morishita, H.; Fukumoto, H.; Morita, M.; Masada, K.; Sasamori, T.; Kubo, K.; Marumoto, K.; Inoue, R.; Kato, S.-i.; Agou, T. “Dicationic dibenzo[1,4]azaborine with Open-Shell Electronic Structure”, *Chemical Communications* in press.
- 7) Agou, T.; Kuroiwa, S.; Moriyama, R.; Kuroda, T.; Kubo, K.; Fukumoto, H.; Morita, M.; Inoue, R.; Nabeshima, T. “Synthesis and structural characterization of Sb(III) and Bi(III) complexes with an N2O2-type tetradentate dipyrin ligand”, *Chemical Communications* in press.