

PRESS RELEASE (2022/01/21)

**世界初！蒸気に応答して広波長帯域の近赤外吸収を劇的に変化させる技術を開発
～アルコール蒸気で消去、水蒸気で書き込み可能な近赤外吸収スイッチ材料～**

ポイント

- ① これまで近赤外 (NIR-II) 領域に 1,000 nm を超える連続的な超広帯域の近赤外吸収を与え、かつ、その消去と書き込みを温和な条件下、可逆的に行える物質は存在しなかった。
- ② 本研究で、1,000 nm を超える連続的な超広帯域近赤外吸収を与える一次元白金錯体と、そのフィルム化技術を開発し、近赤外吸収を可逆的にアルコール蒸気雰囲気下で消去、水蒸気雰囲気下で可逆的に書き込みすることに成功した。
- ③ アルコール蒸気雰囲気下で効率よく消去、水蒸気雰囲気下で再生できる分子暗号技術として、偽造防止などのセキュリティインク、スイッチングできる近赤外線吸収フィルタの製造、NIR-II と可視吸収の双方を利用するセンサー技術等への幅広い応用が期待される。

概要

眼に見えない波長 780~2,500 nm の光は近赤外光と呼ばれ、多くの物質を透過することから、セキュリティインク (偽造防止) 技術、光変調技術やイメージングをはじめとする幅広い応用がなされています。一方、より高度なセキュリティ技術やその社会実装へ展開するためには、分子レベルで設計され、幅広い近赤外吸収を可逆的にスイッチングできるインクやフィルム材料が求められています。蒸気に応答して色が変わるベイポクロミズムは、主に可視光領域において検討されてきましたが、超広帯域の近赤外吸収を可逆的にスイッチングできるフィルム材料はこれまで知られていませんでした。

今回、九州大学大学院工学研究院の君塚信夫教授、森川全章助教、同大学大学院工学府永井邑樹大学院生らは、超広帯域の近赤外吸収を示し、かつ有機溶媒に可溶でフィルム化できる材料を開発し、近赤外吸収を可逆的にアルコール蒸気雰囲気下で消去、水蒸気雰囲気下で可逆的に書き込みすることのできる超広帯域の近赤外吸収ベイポクロミズム現象ならびに材料を発見しました。

超広帯域の近赤外吸収は、一次元白金錯体とアニオン性脂質分子の精密複合化に基づいて、金属間相互作用を強め、バンドギャップを著しく小さくする同グループの独自技術に基づいて実現しています。一次元錯体/脂質複合体における結晶水は、一次元錯体鎖ならびに脂質分子の配列構造を安定化していますが、メタノール蒸気によって結晶水が追い出され、これに伴って錯体鎖と脂質の配列構造が大きく変化することによって、超広帯域の近赤外吸収が消失、可視光吸収特性も変化 (藍色→赤色) しました。一方、水蒸気雰囲気下では可逆的に結晶水が形成され、近赤外 (ならびに可視光) 吸収が回復します。

本材料は水蒸気に応答する「環境調和型」の近赤外光セキュリティ技術として応用が期待されます。

本研究成果は、2022 年 1 月 4 日 (英国時間) に英国の国際学術誌「Chemical Communications」にオンライン掲載されました。

研究者からひとこと：

当研究グループで開拓した一次元金属錯体 (固体物性科学) と分子膜 (生体関連化学) の異分野融合・分子組織化技術に基づき、蒸気に応答して近赤外吸収を劇的に変化させる技術を開発しました。近赤外フォトン・アップコンバージョンを含め、分子組織化に基づく新たな光技術へ展開します。

【研究の背景と経緯】

人の可視領域は波長 400 nm (紫) から 780 nm (赤) であり、これより長波長 (低エネルギー) の近赤外光 (波長 780~2,500 nm) は、人の目には見えず、一般的に物質を透過しやすく、また人体に照射されても殆ど悪影響のない安全な光です。この特長から近赤外光は、テレビ等のリモコンや、CD プレーヤーなどのワイヤレスデジタル通信などの光通信、バイオイメージング (医療診断)、食品分析分野の他、センサー材料、熱線カット材料、太陽電池や情報保持材料、偽造防止インク技術など、あらゆる場面で幅広く応用されています。



図 1. 光の波長

近年、社会全体において情報セキュリティ技術への需要が高まり、広波長帯域の近赤外吸収をスイッチングできる材料が求められています。このスイッチングは、温和な条件で簡便に行えることが要求されますが、例えば室温・大気圧下などの温和な条件で、揮発性有機化合物 (VOC) *¹ や水蒸気ガスにตอบสนองして第 2 近赤外領域 (NIR-II : 1000~1,800 nm) の近赤外吸収を制御可能な材料の開発は、重要な未解決課題とされています。ここでポイントになるのは、①化学的に安定であり、広波長帯域の NIR-II 吸収が VOC にตอบสนองして変化すること、②無害な水蒸気によって再生すること、③溶媒に分散でき、フィルム化やインクジェット技術などを用いてパターンニング (描画・印刷) でき、デバイスへ応用可能なことの三点です。これまで VOC にตอบสนองして色が変わるベリポクロミズムを示す材料のほとんどは、紫外・可視光領域の吸収変化に限られ、温和な条件下、NIR-II 領域 (1000~1,800 nm) において劇的な吸収変化を起こす例は知られていません。またベリポクロミック材料の多くは結晶性が高く、フィルムを作製することも困難でした。

【研究の内容と成果】

私たちの研究グループは、従来、固体金属錯体・物性科学分野の研究対象であった一次元混合原子価金属錯体と、生体関連化学分野で研究されてきた脂質二分子膜の化学を融合し、一次元錯体と合成脂質からなる一次元超分子金属錯体を世界に先駆けて開発しました。この脂質/一次元金属錯体複合体においては、アニオン性脂質分子の自己組織性に基づき、静電的に結合したカチオン性一次元錯体鎖内の金属間相互作用が増大し、その結果、一次元錯体鎖の LUMO-HOMO エネルギーギャップが小さくなって原子価間電荷移動吸収*² が著しく低エネルギー (長波長) シフトすることを既に明らかにしています。

この脂質/一次元金属錯体複合体においては、脂質の存在によって有機溶媒に分散でき、高いフィルム形成能を示します。今回、脂質被覆ヨウ素架橋錯体 (図 2a、藍色) が、およそ 2,000 nm に吸収ピークを与え、NIR-II の広波長帯に連続的な近赤外吸収を与えること (図 2b, i)、またこの試料 (フィルム) をメタノールなどの高極性 VOC

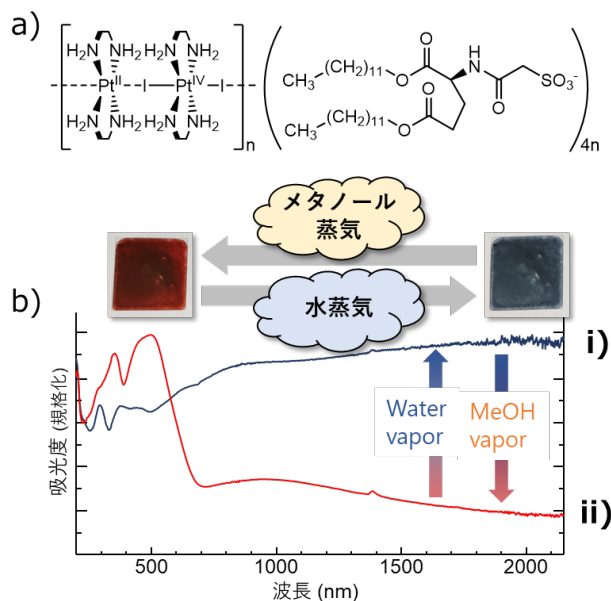


図 2. a) 脂質/一次元白金錯体複合体の化学構造
b) 近赤外光吸収のメタノール蒸気による消去 (i→ii) と水蒸気による書き込み (再生, ii→i)

蒸気雰囲気下に置くと、近赤外吸収強度が著しく低下するとともに、赤褐色へと変化し、波長およそ 500 nm に新しい吸収を与えることを見出しました (図 2b, ii)。続いて、この赤褐色フィルムを水蒸気雰囲気に置くと、元の近赤外吸収ピークが再生し、紺色フィルムに可逆的に戻りました (図 2b, i)。今回観測された 1,000 nm を超える吸収ピークのシフト幅は、これまで報告されてきた可逆的ベイポクロミズム材料のなかで最大です。

またこの顕著なベイポクロミズム現象において、結晶水が強く関与していることが明らかになりました (図 3)。初期状態である紺色の脂質/一次元白金錯体複合体においては、結晶水が水素結合を介して一次元錯体鎖と脂質を強く結びつけている結果、一次元錯体鎖内においてヨウ素原子で架橋された白金錯体間の距離が縮まり (→白金錯体間の相互作用が大きくなることによって、白金錯体の電荷が一次元鎖内に非局在化しやすくなり)、原子価間電荷移動吸収の近赤外域への長波長シフト (低エネルギー化) がもたらされています (図 3 中央、二水和物)。一方で、このフィルムをメタノール蒸気雰囲気下に置くと、結晶水がフィルム外に追い出され、その結果、脂質の分子配向の変化と一次元錯体内の白金錯体間の距離の伸長が occurs (白金錯体間の相互作用が弱まり)、白金原子価間電荷移動吸収が可視域にシフトします (図 3 右、無水和物)。一方、この赤褐色フィルムを水蒸気雰囲気下に戻すと、水分子が試料内部に自発的に吸着して、結晶水となり、元の二水和物構造が再生します。またこの材料は、蒸気のみならず、熱によっても可逆的な色変化 (サーモクロミズム) を示すことが確認されました。

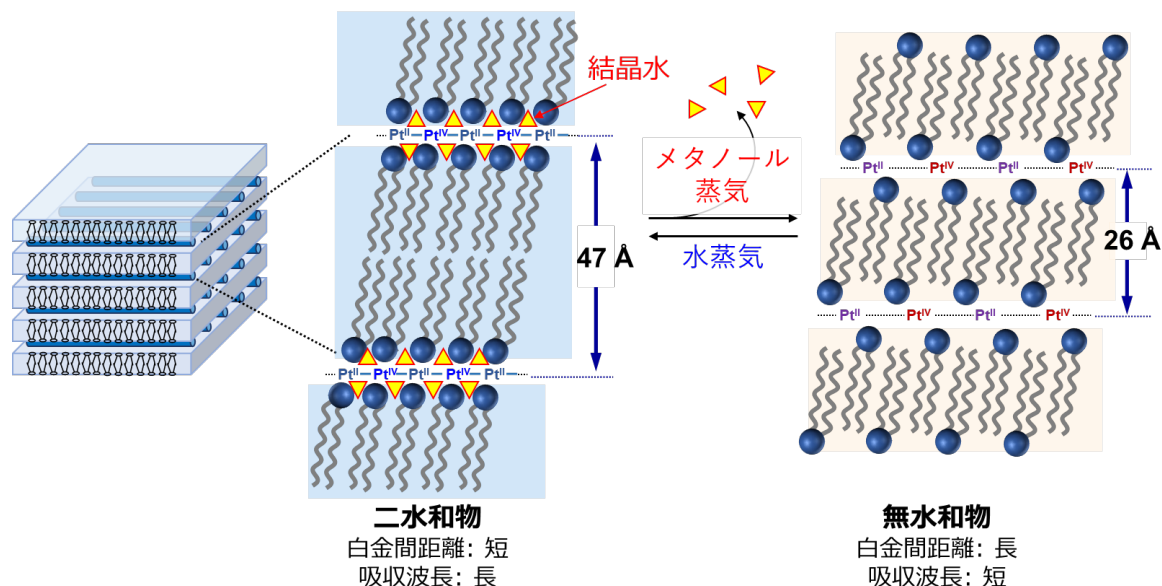


図 3. メタノール蒸気、水蒸気に応答しておこる錯体構造ならびに脂質の分子配向変化

【今後の展開】

本研究では、NIR-II を超える超広波長帯域の近赤外吸収が VOC 蒸気によって消失し、水蒸気によって再生する近赤外ベイポクロミズム材料の開発に成功しました。温和な条件下、VOC によって情報が書き込まれ、無害な水によって消去されることから、セキュリティインクをはじめとする偽造防止インク技術、インクジェット法等による描画により近赤外光を利用する量子暗号・情報処理技術、環境応答型の近赤外線吸収スイッチングフィルタをはじめ、各種センサー材料、熱線カット材料など様々な分野における用途が見込まれます。また、本材料の電気デバイスとしての機能評価を進めることによって、近赤外光応答型の分子光電子回路、エネルギー変換デバイスなどを開発できる可能性があります。さらに、本研究における脂質と機能性化合物の精密複合化技術は、化学的信号や物理的信号を受容し増幅するための有効な方法論として、高機能センサー材料開発分野の全般に貢献すると期待されます。

【用語解説】

*1) 揮発性有機化合物 (VOC)

揮発性を有し、常温常圧で容易に気化する有機化合物の総称。濃度にもよるが、そのほとんどは人体に有害である。工業製品の製造過程で使用されることも多く、その排出や残留量に対して厳格な規制がなされている。

*2) 原子価間電荷移動吸収

多核金属錯体などにおいて、中心金属間での電荷移動に対応する光吸収。擬一次元ハロゲン架橋白金錯体においては、2 価の白金から 4 価の白金への原子価間電荷移動吸収が起こり、そのエネルギーはバンドギャップに対応することが知られている。一般に、白金間距離が短いほど、原子価間電荷移動吸収のエネルギー（吸収波長）は小さく（長く）なる。

【謝辞】

本研究は JSPS 科研費（JP20H05676, JP16H06513）、小笠原科学技術振興財団の助成を受けたものです。

【論文情報】

掲載誌：*Chemical Communications*

タイトル：Near-Infrared Vapochromism in Lipid-Packaged Mixed-Valence Coordination Polymers

著者名：Yuki Nagai, Masa-aki Morikawa and Nobuo Kimizuka

D O I：10.1039/D1CC06723K

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学 大学院工学研究院応用化学部門 主幹教授 君塚信夫（キミヅカ ノブオ）

TEL：092-802-2832 FAX：092-802-2838

Mail：kimizuka.nobuo.763@m.kyushu-u.ac.jp

<報道に関すること>

九州大学 広報室

TEL：092-802-2130 FAX：092-802-2139

Mail：koho@jimu.kyushu-u.ac.jp