《様式Ｂ》

研究テーマ	「薄膜・軽量・成型容易な撮像素子用新規近赤外光カット樹脂フィルムの開発」
研究責任者	所属機関名　国立大学法人岐阜大学 官職又は役職　教授 氏　　名　船曳一正　　メールアドレス funabiki@gifu-u.ac.jp
共同研究者	所属機関名　JSR（株） 官職又は役職　部長 氏　　名　大月敏敬

（平成 28 年度募集）第 29 回 助成研究 完了報告書

上記様式記載後

１．実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要（１，０００字程度）

※産業技術として実用化の可能性や特許出願（予定も含む）の有無についてもご記載ください。

本研究では、最大吸収波長（λmax）が 1000 nm を超える、近赤外光吸収有機色素の合成を目指して、ベンゾ*[cd]*インドレニン部位を有するヘプタメチンシアニン色素の合成、続けて、メソ位の塩素原子を酸素原子および硫黄原子を有する置換基に変更、および、アニオン交換を実施した。また、合成したヘプタメチンシアニン色素について紫外-可視-近赤外吸収スペクトル測定、耐熱性、耐光性の評価を実施した。その結果、耐熱性と耐光性に優れた近赤外光吸収有機色素の合成を達成した。今後は、これらを用いて、新規近赤外光カット樹脂フィルムの開発を実施していく。

２．実施内容および成果の説明（Ａ４で、５ページ以内）

緒言

シアニン色素は、共役の数を変えることによって、吸収波長領域を容易に変化させることができる。しかしながら、共役の長いシアニン色素は、耐熱性・耐光性などの耐久性が弱くなることが知られている。我々の研究室では共役の長いヘプタメチンシアニン色素の分子設計において、アニオン部分にフッ素置換基を導入すること、および、メソ位の塩素原子をトリフルオロアセトアミド基に変更することで、高耐熱性・高耐光性を達成した（**Figure 1**）。

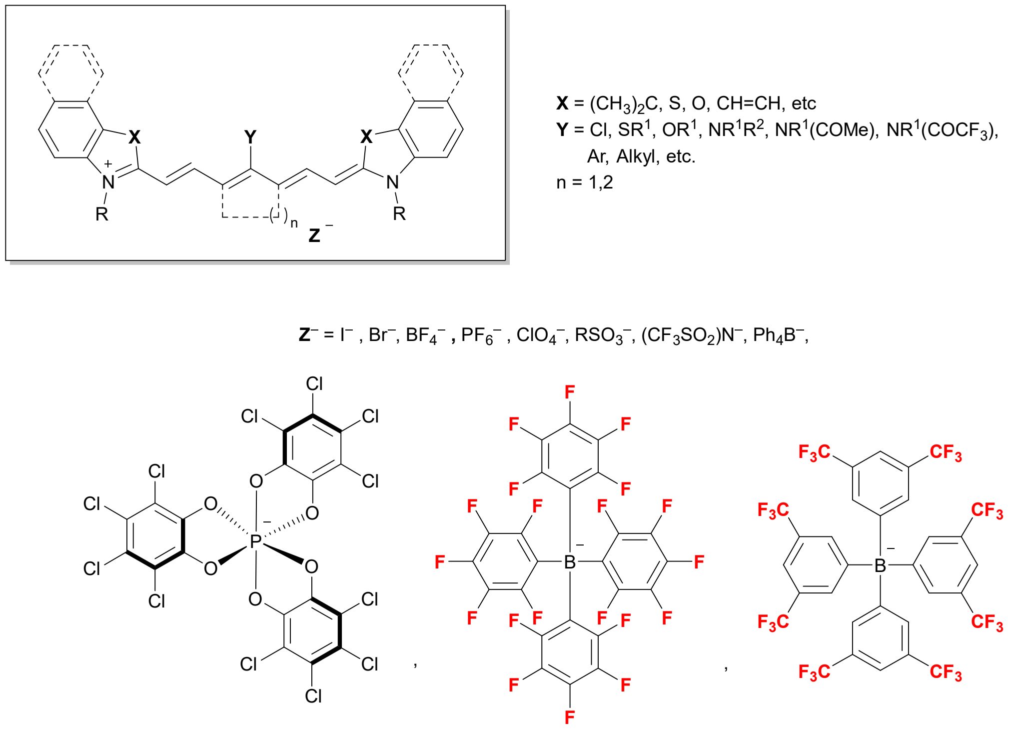


Figure 1.　Structures of the symmetrical heptamethine cyanine dyes

本研究では、最大吸収波長（λ_{max}）が 1000 nm を超える、近赤外光吸収有機色素の合成を目指して、ベンゾ[*cd*]インドレニン部位を有するヘプタメチンシアニン色素の合成、続けて、メソ位の塩素原子を酸素原子および硫黄原子を有する置換基に変更、および、アニオン交換を行った（**Figure 2**）。

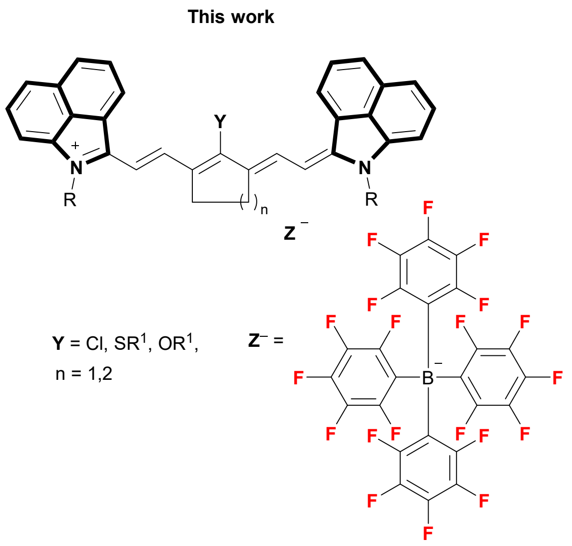
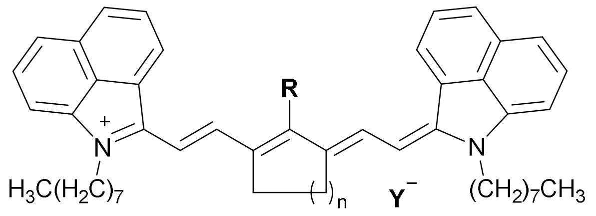


Figure 2. Structures of the *symmetrical benzo[cd]indolenyl*-substituted HMC dyes

紫外-可視-近赤外吸収スペクトル

合成した５つの色素についてのジクロロメタン溶液（濃度：5 X 10^{-6} M）中での紫外-可視-近赤外吸収スペクトルの結果を **Table 1** および **Figure 3** に示す。



Dyes	R	n	Y^-	λ_{max} (nm)[a]	ε (M^{-1} cm^{-1})[a]
5a	Cl	1	ClO_4^-	1059	339000
5b	Cl	1	$(C_6F_5)_4B^-$	1060	445000
5c	4-MeC_6H_4O	1	$(C_6F_5)_4B^-$	1014	302000
5d	4-MeC_6H_4S	1	$(C_6F_5)_4B^-$	1068	305000
6	Cl	2	$(C_6F_5)_4B^-$	1033	344000

[a] Measured in CH_2Cl_2 (1 x 10^{-6} M).

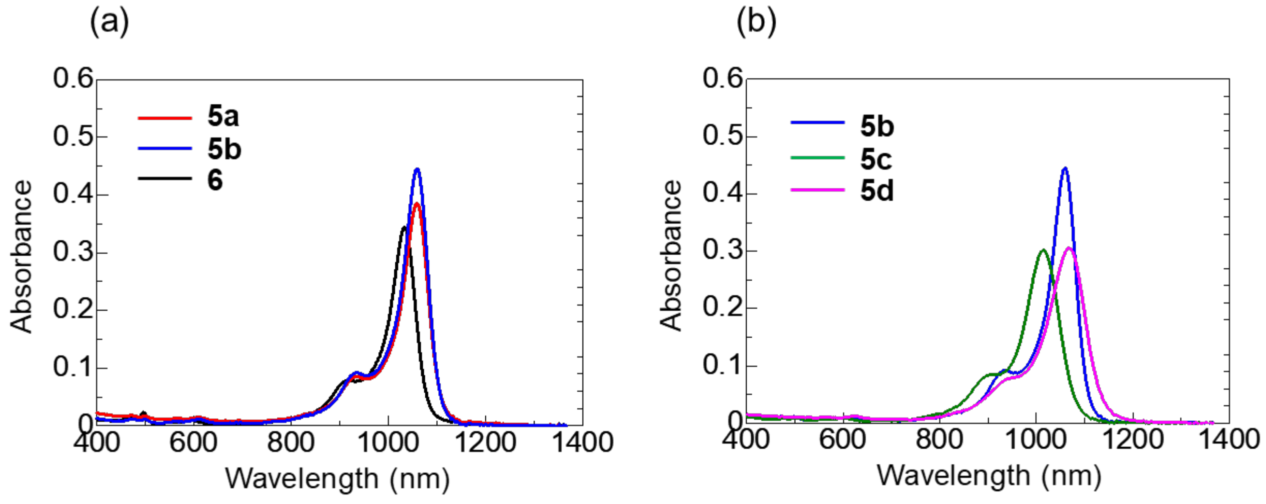


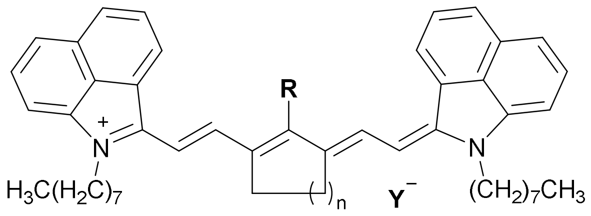
Figure 3. UV-vis-NIR Absorption spectra of the prepared symmetrical benzo[*cd*]indolenyl-substituted heptamethine cyanine dyes **5a,b** and **6** in CH_2Cl_2 (1 X 10^{-6} M) (a), Absorption spectra of the prepared symmetrical benzo[*cd*]indolenyl-substituted heptamethine cyanine dyes **5b,c,d** in CH_2Cl_2 (1 X 10^{-6} M) (b)

合成した近赤外光吸収有機色素の最大吸収波長（λ_{max}）は 1014~1068 nm で、全て 1000 nm を超えていることが分かった。アニオンを過塩素酸（**5a**）からボレートアニオン（**5b**）に変更しても λ_{max} は、ほとんど変化しなかった。*meso* 位に塩素原子を有する **5b** と比較して、*meso* 位に酸素原子を有する置換基に変更した **5c** は、46 nm 短波長シフトした。また、*meso* 位に硫黄原子を有する置換基に変更した **5d** は、8 nm 長波長シフトした。シクロヘキセン環を有する **6** は、27 nm 短波長シフトした。

耐熱性試験

合成した 5 つの色素を 100 ℃、3.0 Torr で加熱減圧乾燥処理した後、TG-DTA を測定した。その結果を **Table 2** および **Figure 4** に示す。

Table 2. T_{dt} of the prepared symmetrical benzo[*cd*]indolenyl-substituted heptamethine cyanine dyes **5a-d** and **6**



Dyes	**R**	n	**Y⁻**	T_{dt} (°C)[a]
5a	Cl	1	ClO_4^-	170.4
5b	Cl	1	$(C_6F_5)_4B^-$	183.9
5c	4-MeC_6H_4O	1	$(C_6F_5)_4B^-$	223.6
5d	4-MeC_6H_4S	1	$(C_6F_5)_4B^-$	215.7
6	Cl	2	$(C_6F_5)_4B^-$	190.6

[a] Measured by TG-DTA.

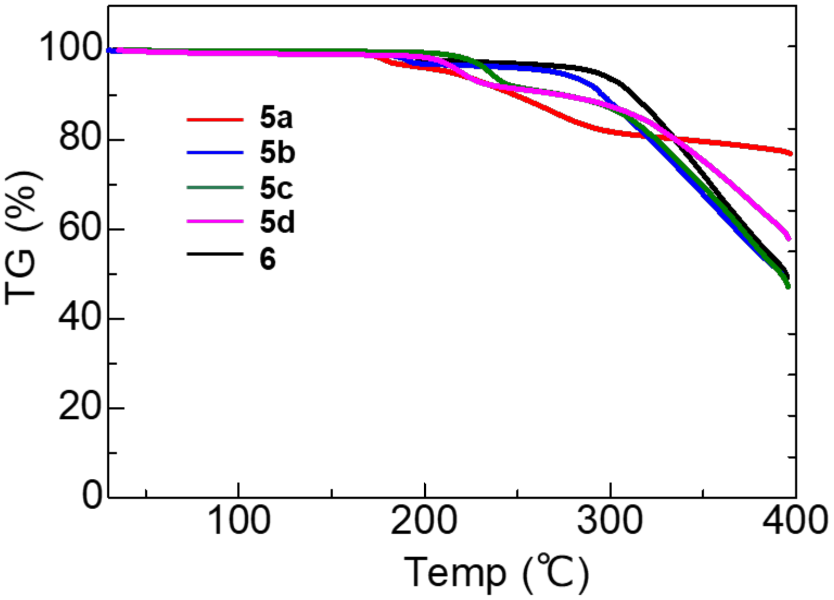


Figure 4. TG-DTA of the symmetrical benzo[*cd*]indolenyl-substituted heptamethine cyanine dyes **5a-d,6**.

色素のアニオンを過塩素酸アニオン（**5a**）からフッ素化ボレートアニオン（**5b**）に変

更することで耐熱性が向上した。さらに、*meso* 位の塩素原子（**5a, 5b, 6**）を、酸素原子（**5c**）、および硫黄原子（**5d**）を有する置換基に変更することにより、耐熱性が大きく向上することが明らかになった。

耐光性試験

合成した 5 つの色素についてジクロロメタン溶液（濃度：5 X 10^{-6} M）中で暗室、白色 LED（8.5 w）照射下、耐光性試験を行った。その結果を **Figure 5** に示す。

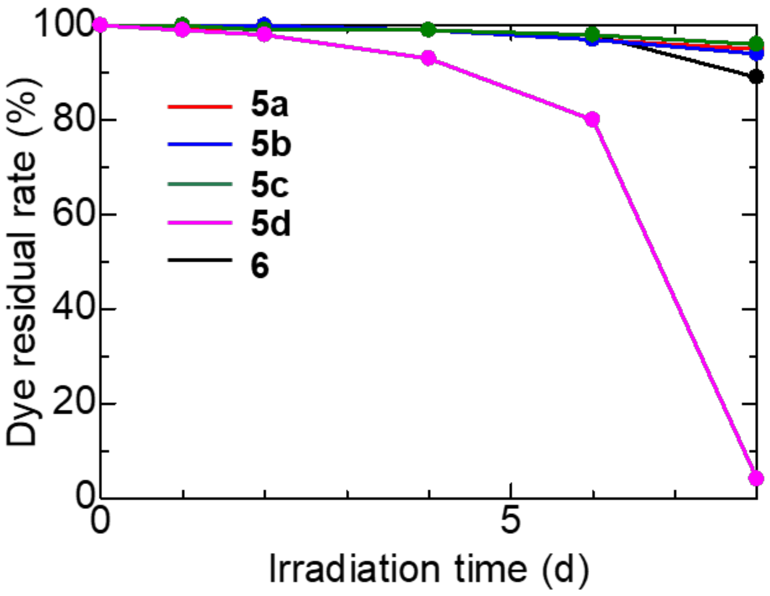


Figure 5. Photostabilities of the symmetrical benzo[*cd*]indolenyl-substituted heptamethine cyanine dyes **5a-d,6** in CH_2Cl_2 (concentration : 5 X 10^{-6} M) under white LED irradiation (8.5 W) without sunlight in an incubator at 25 °C.

その結果、最も耐光性が高い色素は、*meso* 位が酸素原子である **5c** であった。また、*meso* 位に硫黄原子を有する置換基を導入した **GF-49** が最も早く分解することがわかった。

現在、これらの色素を用いて、新規近赤外光カット樹脂フィルムを作成中である。