総合論文
J. Jpn. Soc. Colour Mater., **94**〔8〕, 225-230 (2021)

リン酸エステル銅錯体の近赤外線吸収染料への応用

林　直樹*, **,†

*㈱クレハ生産技術イノベーションセンタープロセス開発部革新プロセス開発グループ　福島県いわき市錦町落合16（〒974-8686）
**千葉大学大学院融合理工学府先進理化学専攻共生応用化学コース　千葉県千葉市稲毛区弥生町1-33（〒263-8522）
† Corresponding Author, E-mail: N-Hayashi@kureha.co.jp

（2021年6月29日受付，2021年7月27日受理）

要　　旨

リン酸エステル銅錯体を樹脂染料に応用することを目的として，銅錯体の耐熱性，高分子との相溶性，耐光性について検討を行った。各アルキルリン酸エステル銅錯体の構造と耐熱性の関係を調査し，特定構造の銅錯体は250℃以上の熱分解温度を示すことがわかった。得られた耐熱性銅錯体と高分子との相溶性について検討を行い，銅錯体が均一に溶解して透明な樹脂材料が得られる組み合わせを見いだした。さらに，xenon weather meterを用いて耐光性を評価したところ，一般的な近赤外線吸収染料と比べてリン酸エステル銅錯体は半減期が3桁長く，優れた耐光性を示した。リン酸エステル銅錯体を導入した樹脂材料は可視光を透過し，近赤外領域を広く吸収する分光特性を有しており，市販の日射遮蔽フィルムよりも高い遮熱性能を有していた。また，耐光性試験において1,000 hr経過時点でも近赤外領域の吸収はほとんど変わらず，高い耐光性を示した。

キーワード：近赤外吸収染料，リン酸エステル銅錯体，耐熱性，高分子との相溶性，耐光性

1. はじめに

赤外線の中でも近赤外領域は，エネルギー，通信，センシング，オプロエレクトロニクスなどの多くの分野で利用されており，基礎から応用まで幅広く研究が行われている。各分野において近赤外線を吸収する材料はさまざまな形で使用されている。具体的には，CD-R，サーマルCTP，レーザー感熱記録材料，レーザーマーキング，イメージセンサーの感度補正などが挙げられる[1)]。これら以外にも，近赤外領域が人間の目には見えないことからセキュリティへの利用が検討されている[2)]。また近年では，水の赤外吸収とヘモグロビンの可視光吸収の間の650～1,000 nmの波長域は，生体組織による吸収が少なくよく光を透過することから「生体の窓」と呼ばれ[3)]，バイオイメージングやフォトサーマル治療などに近赤外線吸収材料を応用する研究も行われている[4)]。以上のとおり，近赤外線吸収材料は各産業分野で欠かすことができない。

近赤外線吸収材料用途の中でもCCDの感度補正や窓用材料などの視認性や明るさを必要とする分野では可視領域の吸収が低く透過性が高いことが求められ，その機能に対する付加価値が高い。これまでにさまざまな有機近赤外線吸収染料が開発されているが[5)]，いずれも可視領域に吸収を有しているため強く着色してしまっていた。また，有機染料は耐光性が低いため，太陽光などの強い光に暴露される条件下では長期間使用することは難しい。赤外線吸収材料としては，有機染料だけでなく金属微粒子の分散液も開発されているが[6)]，可視領域の吸収が少ないものは近赤外領域の吸収も弱いため，近赤外線吸収材料として十分な性能を発揮することができない。以上の背景から，可視光透過性と近赤外線吸収性を両立した材料が求められていた。

このニーズに対し，筆者らはリン酸エステル銅錯体を近赤外線吸収染料として応用することを検討した。本論文は，そのための機能付与について筆者らが行った研究をまとめたものである[7-10)]。

2. リン酸エステル銅錯体の分光特性

リン酸エステル銅錯体の特徴を以下に述べる。金属錯体は，x，y，z軸方向から配位子が近接することによって五つのd軌道間での静電的な相互作用に違いが生じ，縮退が解けて分裂する。この状態で光が照射されると特定波長の光を吸収して，電子が基底状態からエネルギーの高いd軌道に移るd-d遷移が起きる。このd-d遷移はスピン許容ラポルテ禁制であるため吸光係数は小さく，一般的に染料用途で使用されない。しかし，4配位または6配位の銅錯体は600～1,100 nm領域にd-d遷移に基づく単一の吸収帯を有する。Cu^{2+}はd^9配置であり配位子場の影響でd軌道は^2E_g軌道と$^2T_{2g}$軌道に分裂する。さらにJahn-Teller効果によって対称性がO_hからD_{4h}に低下して，^2E_g軌道と$^2T_{2g}$軌道がさらに分裂することにより広い波長領域を吸収する。典型的な銅錯体である［$Cu(H_2O)_6]^{2+}$の分光吸光スペクトルを**図-1**に示す[11)]。この吸収帯を長波長側にシフトさせれば，可視光領域で小さく近赤外領域で広い吸収特性を有する材料が得られる。d-d遷移による光吸収を長波長側にシフトさせるためには，d軌道分裂幅を小さくすればよく，配位子場分裂エネルギーが小さくなるような配位子の選択が好ましい。配位子と配位子場分裂エネルギーの定性的な相関としてはR. Tsuchidaら

【図表について】電子ジャーナルサイト「J-STAGE」ではカラーでご覧いただけます。https://www.jstage.jst.go.jp/browse/shikizai/-char/ja/

© 2021 Journal of the Japan Society of Colour Material