

セキュリティインクへの応用を指向した 蛍光フタロシアニン類縁体吸着無機ナノ粒子材料

Fluorescent phthalocyanine derivatives adsorbing inorganic nanoparticles for security inks

東北大院工¹, 山本化成², 東北大 WPI-AIMR³

○(D) 平井 裕太郎¹, 澤野文二², 高木斗志彦², 藪浩³

Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ.¹, Yamamoto chemicals Inc.², WPI-AIMR, Tohoku Univ.³,

○Yutaro Hirai¹, Bunji Sawano², Toshihiko Takaki², Hiroshi Yabu³

E-mail: hr-utaro@mail.tagen.tohoku.ac.jp

Phthalocyanines (PCs)は化学的・熱的に安定であるため、耐候性の高い青色顔料インクとして用いられる。また、分子分散状態で近赤外発光を示すため、偽造防止インクへの応用が期待されている。トナー樹脂への分散性向上のため、置換基を導入した PC 類縁体が開発されてきたが、化学修飾による合成手順の増加や、置換基の化学的・熱的安定性の低さが課題であった。我々は、PC 外環をピリジン環に置換した Zn Tetra-2,3-pyridoporphyradine (Zn TPP, Fig. 1 a)を合成し、その蛍光特性について報告してきた[1, 2]。本報告では、無機ナノ粒子に ZnTPP を吸着させ、樹脂中に分散させることで、PC 類縁体の蛍光発光状態を維持できることを見出したので報告する。

2,3-dicyanopyridine、ZnCl₂、DBU を MeOH と DMSO の混合溶液に溶解し 170 °C、4 h で加熱した。粗生成物を遠心分離で精製し、ZnTPP を得た。ZnTPP を DMSO に溶解し、fumed silica と混合して超音波照射した。この溶液を遠心分離し、沈殿物を MeOH で洗浄後、真空乾燥し ZnTPP 吸着シリカ粒子(ZnTPP/SiO₂)を得た。ZnTPP/SiO₂を polydimethylsiloxane (PDMS)、硬化剤と混合し、70 °C、12 h で硬化させ、UV 下で観察した。

Fig. 1 b-f に ZnTPP/SiO₂ の白色灯および UV 下での写真、SEM 像、ZnTPP/SiO₂ 包埋 PDMS の白色灯および UV 下での写真を示す。ZnTPP/SiO₂ は青色を示したが、紫外光を照射すると ZnTPP 分子由来の赤色発光が観察された。ZnTPP/SiO₂ 中には ZnTPP の針状結晶は観察されず、ZnTPP がシリカ粒子に均一に吸着されていることが示唆された。ZnTPP は分子状態では蛍光を示すが、結晶化すると濃度消光によって蛍光を示さなくなる。そのため ZnTPP は単分子状態でシリカ粒子に吸着していると考えられる。ZnTPP/SiO₂ 包埋 PDMS は青色に均一に着色され、UV 光を照射するとフィルム全体が赤色発光を示した。以上より、PC 類縁体を吸着させた無機ナノ粒子を樹脂中に分散させることで、蛍光発光状態を維持することに成功した。

[1] Y.Hirai *et al.*, *Chem. Lett.*, **46**(5), 695-698, (2017)

[2] Y. Hirai *et al.*, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **18**(1), 455-458, (2018)

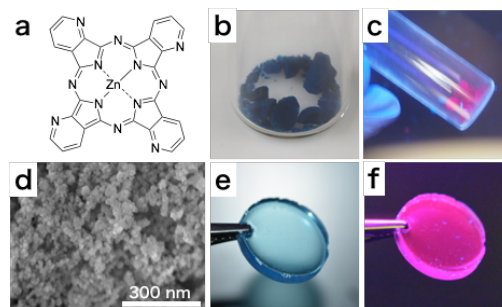


Fig. 1 a) Chemical structure of ZnTPP, b, c) Pictures of ZnTPP/SiO₂ under WL and UV, respectively d) SEM image of ZnTPP/SiO₂, e, f) Pictures of ZnTPP/SiO₂ embedded PDMS under WL and UV, respectively