

フラビリウム骨格とオキシカーボン酸残基からなる近赤外吸収色素の合成と物性

(阪府大院工¹・阪府大院理²) ○大野 友彰¹・前田 壮志¹・酒巻 大輔²・岡 大志¹・八木 繁幸¹・藤原秀紀²

Synthesis and Properties of Near-Infrared Absorbing Organic Dyes Consisting of Flavylum and Oxocarbonic Acid Residues (¹Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, ²Graduate School of Science, Osaka Prefecture University) ○Tomoaki Ohno,¹ Takeshi Maeda,¹ Daisuke Sakamaki,² Taishi Oka,¹ Shigeyuki Yagi,¹ Hideki Fujiwara²

Flavylum compounds are colorants that exhibit electronic absorption in the visible region. The derivative bearing an activated methyl group on 4-position of the benzopyrane ring can be used as a nucleophile and reacted with oxocarbons typified by squaric acid and croconic acid to give flavylum-based polymethine dyes with central oxocarbon components. Although the electronic absorption properties of these dyes have been reported elsewhere, their physical and chemical properties were not revealed so far. We present here the stability, electronic structures, and fluorescence properties of flavylum-based polymethine dyes having squaric/croconic acid residues as central components (Figure). These dyes were stable in the ambient condition and exhibited moderate thermal stability. **CRF1** and **SQF1** showed intense electronic absorption with maxima at 985 nm and 829 nm, respectively. Interestingly, **CRF1** and **SQF1** exhibited near-infrared fluorescence emission at 1014 nm and 842 nm. We will also report the conformation analysis and electronic structures obtained by quantum chemical calculations.

Keywords : Squaraine; Croconaine; Near-Infrared; Fluorescence; Transition energy

フラビリウム誘導体は可視光に吸収を持つ色素であるが、4位にメチル基を持つ誘導体は求核性があり、クロコン酸やスクアリン酸などのオキシカーボン類と脱水縮合する。得られるポリメチン色素は、近赤外光領域に卓越した吸収を示すことが知られているものの、詳細な物理化学特性は明らかにされていない¹⁾。本研究では、4-メチルフラビリウム誘導体とクロコン酸およびスクアリン酸からなるポリメチン色素の安定性、電子構造、および蛍光特性を評価した (Figure)。

得られた2つのポリメチン色素は大気中で安定であった。それらの熱重量分析から、比較的高い熱安定性を持つことが明らかとなった。**CRF1**および**SQF1**はCH₂Cl₂中でそれぞれ985nmと829nmに極大吸収を示した。興味深いことに、**CRF1**および**SQF1**は1014nmおよび842nmを極大とした近赤外蛍光を示すことが明らかとなった。本発表では、量子化学計算による立体配座解析や電子構造の評価についても併せて報告する。

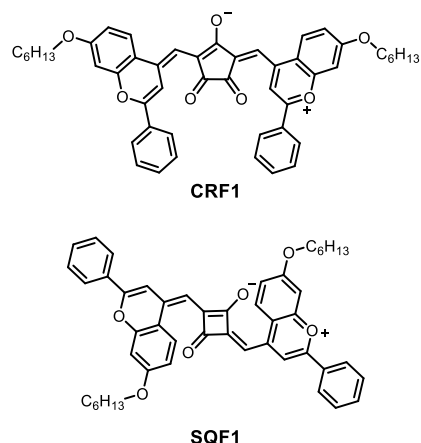


Figure. Structures of flavylum-based croconaine dye (**CRF1**) and squaraine dye (**SQF1**).

1) T. Ishizuka, M. Tian, G. Agata, T. Matsubara, M. Furuki, Japan Patent No. 2014077888