

フェニル置換カルコゲノピリリウム骨格からなるクロコナイン色素の中間開殻性評価

(阪公大院工¹・阪公大院理²) ○岡 大志¹・前田 壮志¹・酒巻 大輔²・鈴木 直弥¹・八木 繁幸¹・藤原 秀紀²

Evaluation of The Intermediate Open-Shell Character of Croconaine Dyes Consisting of Phenyl-Substituted Chalcogenopyrylium Moieties (¹Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan Univ., ²Graduate School of Science, Osaka Metropolitan Univ.) ○Taishi Oka,¹ Takeshi Maeda,¹ Daisuke Sakamaki,² Naoya Suzuki,¹ Shigeyuki Yagi,¹ Hideki Fujiwara²

Croconaine (CR) dyes obtained by the condensation of the electron-rich heterocyclic components with croconic acid exhibit strong absorption in the near-infrared region. Recently, we demonstrated that CR dyes consisting of (thio)pyrylium moieties treated as closed-shell species so far have the intermediate open-shell character owing to the contribution of the non-kekulé resonance form. In this study, we synthesized CR dyes with various phenyl-substituted chalcogenopyryliums and evaluated their open-shell character to clarify heterocyclic components' effects on the open-shell character (**Fig.**). ¹H NMR and the χT values measured using SQUID for obtained dyes showed temperature dependence, indicating their intermediate diradical characters. The singlet-triplet energy gaps estimated from the temperature-dependent χT values decreased in the following order: O > S > Se. Thus, the increase in the atomic number of the chalcogen atom increases the degree of the intermediate open-shell character.

Keywords : Singlet Diradical; Oxocarbon; Pyrylium; Croconaine; Near-Infrared

クロコナイン (CR) 色素は、電子リッチな複素環と 5 員環オキソカーボンであるクロコン酸との縮合によって得られ、近赤外 (NIR) 領域に強い吸収を示す。これら色素は閉殻分子として扱われてきたが、我々は最近になってピリリウムおよびチオピリリウム骨格を持つ CR 色素がオキシアリルジラジカルを含む非ケクレ型の共鳴構造が寄与により、中間開殻性を示すことを実験的に明らかにした。本研究では、複素環骨格が中間開殻性に及ぼす効果を明らかにするために、種々のフェニル置換カルコゲノピリリウム骨格をもつ CR 色素を合成し、それらの中間開殻性を評価した (**Fig.**)。

各色素の ¹H NMR シグナルおよび SQUID で測定した磁化率は温度依存性を示したことから、一重項ジラジカルの寄与が認められた。磁気測定の結果から見積もった一重項と三重項のエネルギー差は O, S, Se の順に低下したことから、原子番号の増加とともに色素の中間開殻性が高まることが明らかになった。本講演では、カルコゲン元素が電子遷移エネルギーに及ぼす効果についても議論する。

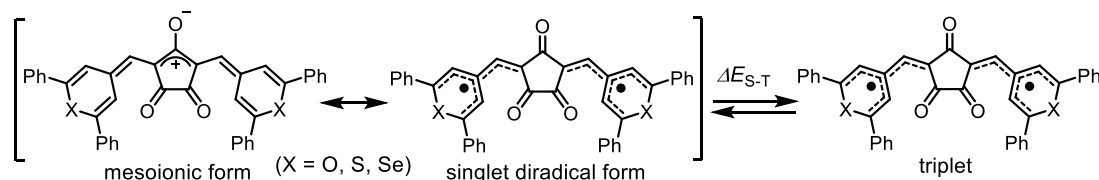


Fig. A resonance structure and a thermally-populated triplet species of the present CR dyes.