

対称型スクアレン発色団からなるビススクアレン色素の光学および電気化学特性

(阪府大院工) ○澤田 隆平・前田 壮志・八木繁幸

Optical and Electrochemical Properties of Bis-Squaraine Dyes Consisting of Symmetrical Squaraine Chromophores (*Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University*) ○Ryuhei Sawada, Takeshi Maeda, Shigeyuki Yagi

We previously reported syntheses of intramolecular exciton-coupled bis-squaraine dyes with *N,N*-dialkylaniline terminal units and their photophysical and electrochemical properties.¹ Based on the design strategy arising intramolecular exciton coupling, we developed bis-squaraine dyes consisting of two squaraine chromophores with indolenine moieties (**SQ3**, **SQ4**) in order to achieve electronic absorption in the near-infrared region. Electronic absorption bands of bis-squaraines were red-shifted in comparison to that of corresponding monomeric counterpart (**mSQ**) as a result of intramolecular exciton coupling. Especially **SQ4** showed prominent electronic absorption in the NIR region (759 nm). In cyclic voltammetry of these dyes, significantly broad peaks were observed upon the sweeping to oxidation sides. This revealed that these dyes were oxidized in the stepwise manner to form intermediate state in which unpaired electrons are delocalized over two constitutive chromophores.

Keywords : Exciton Coupling; Functional Dyes; Squaraine Dyes; Spectroelectrochemistry; Mixed-Valence State

これまでに我々は末端に *N,N*-ジアルキルアニリン骨格を有する二発色団型スクアレン色素が、分子内励起子相互作用に基づく分裂した電子吸収帯を示すとともに、特異な電気化学特性を示すことを明らかにした¹。本研究では、近赤外領域への吸収波長域の拡大を指向して、末端にインドレニン骨格を有するスクアレン色素が融合した構造を持つ対称型の二発色団型色素(**SQ3**, **SQ4**)を合成した(Figure)。得られた色素の電子吸収バンドは、分子内励起子相互作用により、対応する単一発色団の **mSQ** と比較して長波長シフトした。特に **SQ4** の吸収極大は近赤外光領域に達した ($\lambda_{\text{max}} = 759 \text{ nm}$)。それら色素のサイクリックボルタモグラムでは、波形分離可能なブロードな酸化還元波が観測された。これは2つの発色団が段階的に酸化されたためにブロード化したと考えられ、一電子酸化状態において不対電子が分子全体に非局在化していることを示唆する。

1) R. Sawada, *The 101st CSJ Annual Meeting*, 2020, A20-4pm-05.

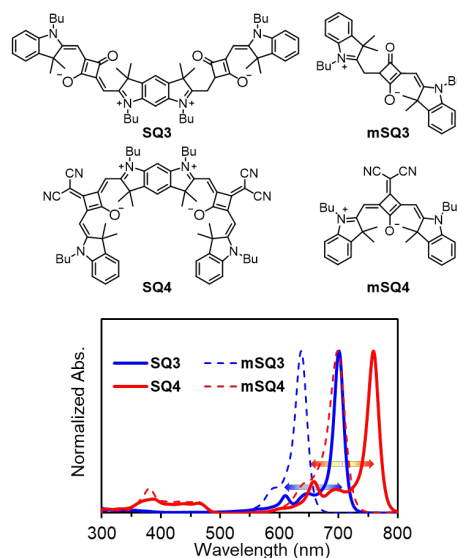


Figure. Structures and electronic absorption spectra in toluene of **SQ3**, **SQ4**, **mSQ3** and **mSQ4**.