

オキソカーボン中心骨格を持つ近赤外吸収ポリメチン色素のジラジカル特性

(阪府大院工¹・阪府大院理²・産業技術総合研究所 関西センター ナノ材料研究部門³・関西学院大院理工⁴) ○岡 大志¹・前田 壮志¹・酒巻 大輔²・藤原 秀紀²・八木 繁幸¹・小西 龍生^{3,4}・鎌田 賢司^{3,4}

Diradical character of near-infrared absorbing polymethine dyes consisting of oxocarbon residues (¹Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, ²Graduate School of Science, Osaka Prefecture University, ³National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, ⁴Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University)

○Taishi Oka¹, Takeshi Maeda¹, Daisuke Sakamaki², Hideki Fujiwara², Shigeyuki Yagi¹, Tatsuki Konishi^{3,4}, Kenji Kamada^{3,4}

Polymethine dyes exhibiting electronic absorption in the near-infrared (NIR) region are conventionally regarded as closed-shell compounds so far, although quantum chemical calculations predicted they would take an intermediate electronic state between the closed-shell singlet and the open-shell triplet state.¹ In this study, we experimentally evaluated the intermediate open-shell character of NIR absorbing polymethine dyes, croconaine (**CR1**) and squaraine dyes (**SQ1**) in order better to recognize their proper electronic states. These dyes showed significant temperature-dependent ¹H-NMR and EPR spectra. In SQUID measurements of **CR1** and **SQ1**, products of magnetic susceptibility and temperature were increased with increasing temperature. These results indicate their intermediate open-shell character appearing from the contribution of thermally excitable triplet states.

Keywords : Open Shell; Diradicaloid; Near-Infrared; Croconate; Squaraine

ポリメチン色素の電子遷移エネルギーが近赤外光 (NIR) 領域まで低下すると、閉殻一重項状態と開殻三重項状態の中間的な状態を取ることが量子化学計算で予想されている¹。しかし、それら色素はこれまで閉殻分子として取り扱われており、開殻性は実験的に明らかにされていない。本研究では、NIR 領域に卓越した電子吸収を示すポリメチン色素であるクロコナイン色素 (**CR1**) とスクアレン色素 (**SQ1**) の中間的な開殻性を実験的に評価した (Fig. 1)。

それら色素溶液の ¹H-NMR では、室温下で芳香族領域にシグナルは観測されず、より低温下でシグナルが出現した。また、EPR 測定では、昇温に伴うシグナルの増強が観測された。SQUID 磁気測定の結果から、**CR1** と **SQ1** は温度上昇とともに磁化率が上昇した。これら一連の結果より、**CR1** と **SQ1** は低温下では閉殻状態を取り、高温下では熱励起により開殻状態を取るといふ、中間的な開殻性を有していることが実験的に裏付けられた。さらに、一連の色素の一光子および二光子吸収特性からも中間開殻性を評価したので、併せて報告する。

1) Fabian *et al.*, *Angew Chem Int. Ed.*, **1998**, 28, 6772.

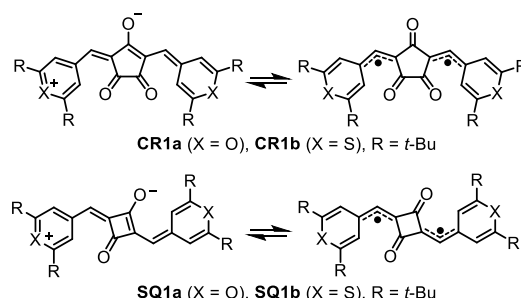


Fig. 1 Structures of **CR1** and **SQ1**.