

カルコゲノフラビリウム骨格からなるクロコナイン色素の中間ジラジカル性に及ぼすカルコゲン元素の影響

(阪公大院工¹・阪公大院理²) ○小野 皓平¹・前田 壮志¹・酒巻 大輔²・藤原 秀紀²・鈴木 直弥¹・小玉 晋太郎¹・八木 繁幸¹

Influence of chalcogen elements on the intermediate diradical character of croconaine dyes with chalcogenoflavylum skeletons (¹Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, ²Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University) ○Kohei Ono,¹ Takeshi Maeda,¹ Daisuke Sakamaki,² Hideki Fujiwara,² Naoya Suzuki,¹ Shintaro Kodama,¹ Shigeyuki Yagi¹

Croconaine dyes obtained by condensation of electron-rich heterocycles with croconic acid have gained attention for their excellent near-infrared (NIR) absorption properties. We previously demonstrated that croconaine dyes with chalcogenoflavylum moieties exhibit intermediate diradical character and strong absorption in the region above 900 nm¹⁾. However, the impact of chalcogenoflavylum components on their physical properties remains unclear. In this study, we investigated the effect of chalcogen atoms on the intermediate diradical character and electronic absorption properties of croconaine dyes featuring flavylum (**CRF12**) and thioflavylum (**CRTF12**) skeletons (Figure). The analyses using variable-temperature ¹H NMR, ESR spectroscopy, and electronic absorption spectroscopy showed that the sulfur atom increases the contribution of the diradical form to lower the electronic transition energy.

Keywords : Singlet Diradical, Short-Wavelength Infrared, Near-Infrared, Croconaine, Flavylum

電子豊富な複素環とクロコン酸との縮合により得られるクロコナイン色素は、優れた近赤外光 (NIR) 吸収能をもつことから注目されている。これまでに、我々はカルコゲノフラビリウム骨格を持つクロコナイン色素が、中間ジラジカル性を示すとともに、900 nm 以上の長波長領域に強い吸収を示すことを明らかにしたり。しかし、カルコゲン原子が諸物性に及ぼす効果は示されていない。そこで、本研究では、フラビリウム骨格 (**CRF12**) およびチオフラビリウム骨格 (**CRTF12**) をもつクロコナイン色素の温度可変 ¹H NMR、ESR スペクトルおよび電子吸収スペクトルから、カルコゲン元素が色素の中間ジラジカル性や電子吸収特性に及ぼす影響を評価した (Figure)。その結果、硫黄原子はジラジカル構造の寄与を増大させ、電子遷移エネルギーの低下に寄与することが明らかとなった。

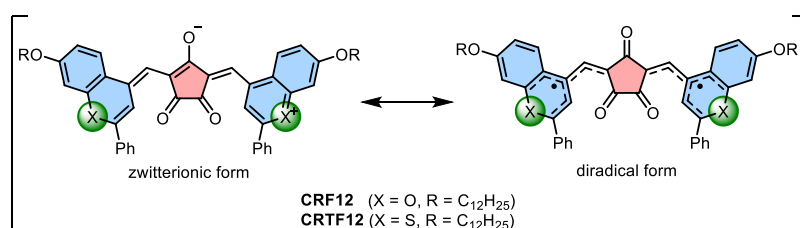


Figure. A resonance structure of present croconaine dyes with intermediate diradical character.

1) 小野皓平ら, 日本化学会第 104 回春季年会 (2024), 公演番号 C442-1am-10.