

長鎖アルキル置換チオピリリウム成分からなるクロコナイン色素の中間ジラジカル性と一光子および二光子吸収特性の評価

(阪公大院工¹・阪公大院理²・産総研ナノ材³) ○古谷 勇樹¹・岡 大志¹・前田 壮志¹・酒巻 大輔²・藤原 秀紀²・鎌田 賢司³・鈴木 直弥¹・小玉 晋太郎¹・八木 繁幸¹
Intermediate diradical character and one- and two-photon absorption properties of croconaine dyes consisting of thiopyrylium with long alkyl substituents (¹Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan Univ., ²Graduate School of Science, Osaka Metropolitan Univ., ³Nanomaterials Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)) ○Yuki Furutani,¹ Taishi Oka,¹ Takeshi Maeda,¹ Daisuke Sakamaki,² Hideki Fujiwara,² Kenji Kamada,³ Naoya Suzuki,¹ Shintaro Kodama,¹ Shigeyuki Yagi¹

Molecules with intermediate diradical character are known for their excellent two-photon absorption (TPA) properties due to the contribution of diradical form.¹⁾ Croconaine dye (**CR2b**) with thiopyrylium components exhibits intermediate diradical character and shows strong one-photon absorption (OPA) and TPA in short-wavelength infrared region. However, its low solubility limits its practical use. Thus, we synthesized croconaine dye (**D-CR2b**) with dodecyl groups to improve solubility (Figure). **D-CR2b** is highly soluble in various solvents. ¹H NMR and ESR spectra of **D-CR2b** showed temperature-dependent behavior similar to those of **CR2b**, confirming its intermediate diradical character. **D-CR2b** displayed intense OPA at 1060 nm and TPA at 1395 nm with TPA cross-section of 1100 GM.

Keywords: Croconaine; Diradical; Short-wavelength infrared; One-photon absorption; Two-photon absorption

中間ジラジカル性をもつ分子は、開殻構造の寄与によって優れた二光子吸収 (TPA) 特性を示すため、TPA 材料として有用である¹⁾。我々は、チオピリリウム部位を有するクロコナイン色素 (**CR2b**) が中間ジラジカル性を有し、非常に強い TPA を短波赤外領域に示すことを明らかにした (Figure)。この色素は溶解性が著しく低く、その改善が応用に向けた課題であった。本研究では、溶解性の向上を目指して、ドデシル基を有するクロコナイン色素 (**D-CR2b**) を合成し、その中間ジラジカル性と一光子吸収 (OPA) および TPA 特性を評価した。**D-CR2b** は各種溶媒に対して高い溶解性を示した。**D-CR2b** の ¹H NMR と ESR スペクトルでは、**CR2b** と同様の温度依存性が確認され、**D-CR2b** も中間ジラジカル性を有することが示唆された。**D-CR2b** は 1060 nm を極大とした強い OPA を示すと同時に、1395 nm を極大とした強い TPA を示し、その吸収断面積は 1100 GM に達した。

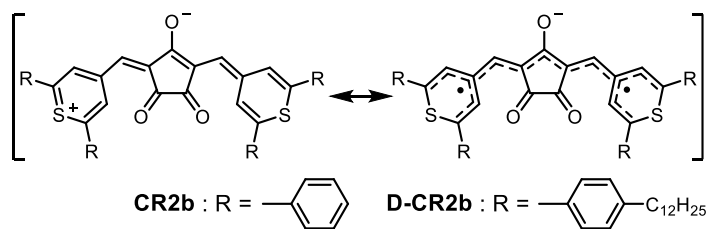


Figure. Resonance structure of **D-CR2b** and **CR2b**.

1) K. Kamada, S. Fuku-en, S. Minamide, K. Ohta, R. Kishi, M. Nakano, H. Matsuzaki, H. Okamoto, H. Higashikawa, K. Inoue, S. Kojima, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 232.