

Push-Pull 置換基を有するケイ素テトラアザポルフィリンの合成と μ -oxo 二量化

(九大院工¹・愛媛大 ADRES²) ○金森 隆太郎¹・森 重樹²・古田 弘幸¹・清水 宗治¹
 Synthesis of Silicon Tetraazaporphyrins Bearing Push-Pull Substituents and Their μ -Oxo Dimerization (¹Graduate School of Engineering, Kyushu University, ²Advanced Research Support Center (ADRES), Ehime University) ○Ryutarou Kanamori,¹ Shigeki Mori,² Hiroyuki Furuta,¹ Soji Shimizu¹

A μ -oxo dimer of silicon tetraazaporphyrin (SiTAP) is a simple model structure to elucidate inter-unit interactions between stacked π -conjugated systems but has not yet been synthesized. Recently, we succeeded in its synthesis from SiTAP bearing aryl groups at the β -pyrrolic positions and revealed significant inter-unit interactions by the spectroscopic measurements.

In this study, to give a detailed insight into the inter-unit interactions, we have synthesized a hetero μ -oxo dimer of SiTAPs each bearing electron-donating (push) groups and electron-withdrawing (pull) groups. The UV/vis absorption spectrum of the hetero dimer exhibited broad Q bands, which is indicative of the significant inter-unit interactions. The inter-unit interactions in the hetero dimers will be discussed based on spectroscopic measurements and theoretical calculations.

Keywords : Tetraazaporphyrin; Silicon Complex; Push-Pull Effect; μ -Oxo Dimer

ケイ素テトラアザポルフィリン (SiTAP) が中心のケイ素で μ -オキソ架橋された二量体は、積層した π 系ユニット間の相互作用を解明するためのモデル構造として、興味を持たれるが、合成はなされていなかった。近年、我々は、外周部にアリアル置換基を有する SiTAP の μ -オキソ二量体の合成に成功し、ユニット間の小さなねじれ角により、積層間で強く相互作用することを各種分光測定から明らかにしている。

本研究では、ユニット間の相互作用をさらに解明するために、それぞれの SiTAP ユニットの、電子供与性及び電子求引性置換基を有するヘテロ二量体を合成した。ヘテロ二量体の紫外可視吸収スペクトルでは Q 帯吸収がブロード化して観測され、積層ユニット間での大きな相互作用の存在が示唆された。本発表では、ヘテロ二量体におけるユニット間相互作用について、各種分光測定及び理論計算結果に基づき議論する。

