

テトラフェニルポルフィリン-ケイ素錯体のジアニオンの構造と性質

(群馬大院理工) ○青木柚葉・円谷朋広・久新荘一郎

Structures and Properties of Dianions of Tetraphenylporphyrin-Silicon Complexes (*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Yuzuha Aoki, Tomohiro Tsumuraya, Soichiro Kyushin

We found that the reduction of tetraphenylporphyrin-silicon complexes with potassium graphite and subsequent addition of [2.2.2]cryptand gave dianions. Although it is very difficult to obtain good single crystals and to measure ^1H NMR spectra due to contamination of a trace amount of paramagnetic radical anions. In this presentation, we report X-ray crystallography and ^1H NMR measurement of the dianions. The porphyrin rings of the dianions are more ruffled than those of the corresponding neutral molecules.

Keywords : Porphyrin; Dianion

テトラフェニルポルフィリン-ケイ素錯体は 18π 系芳香環の中央に六配位ケイ素原子をもつ化合物である。当研究室ではテトラフェニルポルフィリン-ケイ素錯体をカリウムで還元すると、ジアニオンが生成することを見出したが、良好な単結晶を得ることが難しく、常磁性のラジカルアニオンの混入によって ^1H NMR スペクトルの測定が難しいという問題があった。

本研究では、ジアニオンの単結晶を作製して、ジアニオンの構造や性質を明らかにした。化合物 **1**、**2** をカリウムで還元すると、ジアニオンの黒緑色の結晶が得られた。X 線結晶構造解析の結果、ジアニオン **1**²⁻、**2**²⁻ は中性分子よりもポルフィリン環のラッフル構造が強くなり、Si-C 結合が伸長することがわかった。

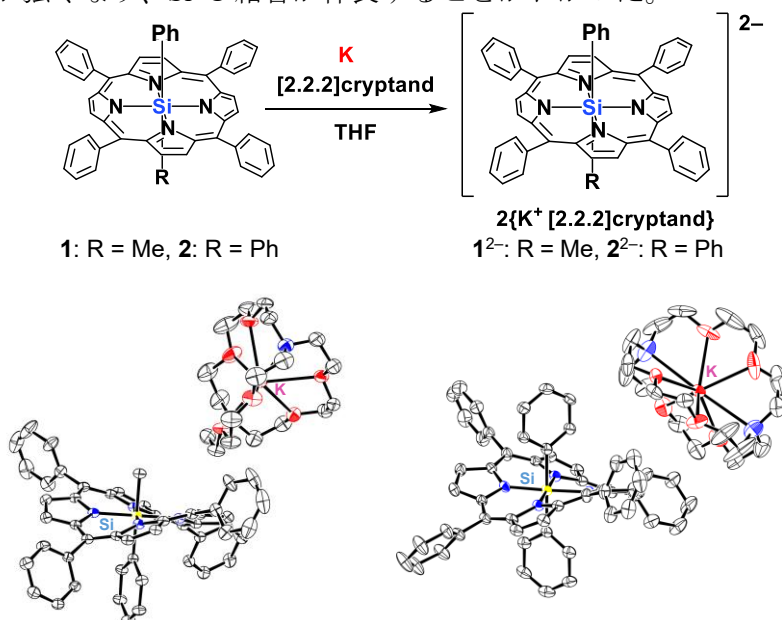


図 1. ジアニオン **1**²⁻(左)、**2**²⁻(右)の分子構造.