

ケイ素テトラアザポルフィリン二量体の合成と積層ユニット間の相互作用に起因する物性の解明

(九大院工¹・愛媛大 ADRES²) ○金森 隆太郎¹・森 重樹²・清水 宗治¹

Synthesis of Silicon Tetraazaporphyrins Dimers and Investigation on Properties Arising from the Interlayer Interactions (¹Graduate School of Engineering, Kyushu University, ²Advanced Research Support Center (ADRES), Ehime University) ○Ryutarou Kanamori,¹ Shigeki Mori,² Soji Shimizu¹

A μ -oxo dimer of silicon tetraazaporphyrin (SiTAP) is a simple model structure to elucidate inter-unit interactions between stacked systems but has not yet been synthesized. Recently, we succeeded in its synthesis from SiTAP bearing aryl groups and revealed significant inter-unit interactions due to the twisted orientation of the TAP units and the interlayer distance of 3.3 Å.

In this study, to give a detailed insight into the inter-unit interactions, we have synthesized homo and hetero μ -oxo dimers of SiTAPs bearing electron-donating groups and electron-withdrawing groups. The ¹H NMR spectra of dimers revealed the twisted orientation of the TAP units at room temperature and the rotation behaviors at high temperatures. The UV/vis absorption spectra of dimers exhibited broad Q bands, which are indicative of the significant inter-unit interactions. The inter-unit interactions in 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 -オキシ架橋された二量体は、面間距離が 3.3 Å と小さいために積層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、合成例はなかった。最近、我々は外周部にアリール置換基を有する SiTAP の μ -オキシ二量体の合成に成功し、TAP ユニット間のねじれた構造と短い面間距離に起因して、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、積層間相互作用についてその詳細を解明するために、電子求引性基および電子供与性基を有するホモおよびヘテロ二量体を合成した。二量体の ¹H NMR スペクトルより、室温付近では TAP がずれて重なった構造を取っていることを明らかにし、昇温により回転挙動を観測した。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おり、積層間での強い相互作用が示唆された。本発表では、これらの結果について、理論計算結果も踏まえて議論する。

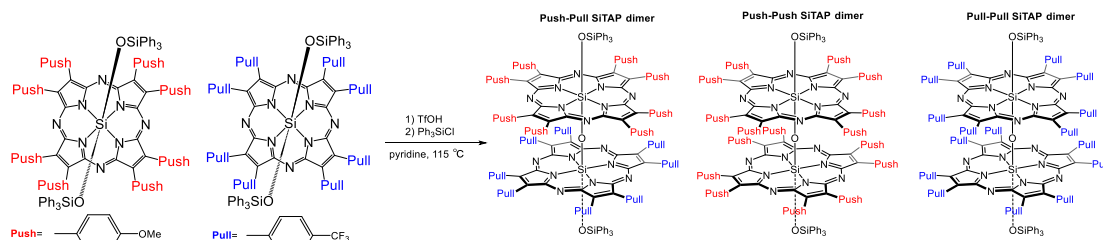


Fig. Synthetic scheme of SiTAP dimers.