

ケイ素テトラアザポルフィリン μ -オキシニ量体の合成と分光・電気化学特性

(九大院工¹・愛媛大 ADRES²) ○井口 まり¹・森 重樹²・古田 弘幸¹・清水 宗治¹
 Synthesis and Optical and Electrochemical Properties of Silicon Tetraazaporphyrin μ -Oxo Dimer (¹Graduate School of Engineering, Kyushu University, ²Advanced Research Support Center, Ehime University) ○Mari Iguchi,¹ Shigeki Mori,² Hiroyuki Furuta,¹ Soji Shimizu¹

Tetraazaporphyrin (TAP) has been attracting attention as a functional organic dye because of its intense absorption in the visible region. As with its homolog, phthalocyanine, a μ -oxo dimer of silicon TAP (SiTAP) can exhibit unique absorption properties depending on rotational angles. In this study, to investigate the absorption properties, we synthesized SiTAP and its μ -oxo dimer.

Diphenylmalonitrile was converted to pyrroline-2,5-diimine in the reaction with ammonia, and then SiTAP (**1**) was synthesized. The dimer (**2**) was obtained from a dehydration reaction of **1**. **1** showed a characteristic Q band as TAP species, while **2** showed several broad absorption bands around 550 nm. In the cyclic voltammogram, **1** showed two reduction waves, while **2** showed five reduction waves, indicating interlayer interactions. In this presentation, the synthesis, structures, and optical and electrochemical properties of **1** and **2** will be reported.

Keywords : Tetraazaporphyrin, Stacked structure, Electrochemistry

テトラアザポルフィリン (TAP) は可視域に強い吸収を示すことから、機能性有機色素材料として注目されている。類縁体であるフタロシアニンと同様に、ケイ素 TAP (SiTAP) の μ -オキシニ量体では、TAP ユニットのねじれ角に依存して特徴的な吸収スペクトルを示すことが期待される。本研究では二量体の分光特性の解明を目指して、SiTAP の合成と二量化反応を行った。

ジフェニルマレオニトリルをピロリン-2,5-ジイミンへと誘導した後、SiTAP 合成を行い、脱水縮合によって二量体を合成した。

単量体 (**1**) と二量体 (**2**) の吸収スペクトルを比較したところ、**1** は TAP に特徴的な Q 帯を示したのに対し、**2** は 550 nm 付近に複数のブロードな吸収帯を示し、積層ユニット間での相互作用の存在が示唆された。サイクリックボルタモグラムにより電気化学特性を評価したところ、**1** はラジカルアニオン、ジアニオンへの還元に対応して、2 つの還元波が見られた。一方、**2** ではそれぞれの還元波が分裂して観測されたことから、TAP ユニット間で電子的に相互作用していることが示唆された。本発表では、**1** および **2** の合成、構造、分光特性、電気化学特性について議論する。

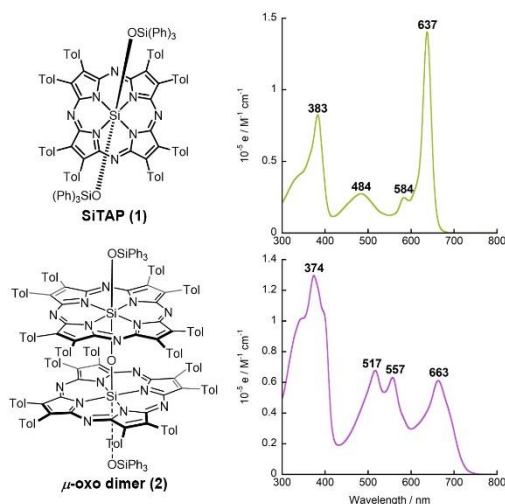


Figure. UV/Vis absorption spectra of **1** (top) and **2** (bottom) in CHCl_3 .