

π 拡張型ポルフィリン Au^{III} 錯体を基盤とした π 電子系イオンペアの合成

(立命館大生命科学) ○三山 慎太郎・羽毛田 洋平・前田 大光

Synthesis of π-Electronic Ion Pairs Based on π-Expanded Porphyrin Au^{III} Complexes (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Shintaro Miyama, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda

π-Electronic ion pairs form a variety of assembled structures based on the shapes and electronic states of constituent charged π-electronic systems. As an example of π-expanded cations, benzoporphyrin Au^{III} complex exhibits the formation of charge-segregated assemblies in the crystal and liquid crystal states. In this study, the synthesis of naphthoporphyrin Au^{III} complex as a further π-expanded cation has been synthesized via the corresponding bicycloporphyrin Au^{III} complex for producing ion-pairing assemblies.

Keywords : ion pairs; π-electronic cations; ion-pairing assemblies; naphthoporphyrin

荷電 π 電子系は静電力と分散力がおもに寄与する $i\pi-i\pi$ 相互作用によって、さまざまな集合体を形成する。¹⁾ これまで、+1 価の π 電子系カチオンとしてベンゾポルフィリン Au^{III} 錯体の合成に成功し、同種電荷種が積層した電荷種分離配置型集合体を単結晶および液晶状態で形成することを明らかにした。²⁾ 本研究ではさらに π 拡張したナフトポルフィリン Au^{III} 錯体 (NPAu⁺) の合成と適切な

対アニオンの導入にともなう集合化を検証した。ナフトポルフィリン前駆体³⁾ (NP⁺) の Au^{III} 錯化およびイオンペアメタセシスによって前駆体 Au^{III} 錯体 NP⁺Au⁺-X⁻ (X⁻ = FABA⁻, BArF⁻, TFSI⁻) を合成し、さらに減圧下で加熱することで NPAu⁺ イオンペアへと変換した (Figure 1)。NPAu⁺-FABA⁻ は難溶性であるナフトポルフィリンとは対照的に *N*-メチル-2-ピロリドンに溶解し、UV/vis 吸収スペクトルにおいて 407 および 713 nm にそれぞれ Soret 帯と Q 帯を示した。さらに、NPAu⁺-FABA⁻ はヘキサゴナルカラムナー構造からなる集合体を形成することが示唆された。

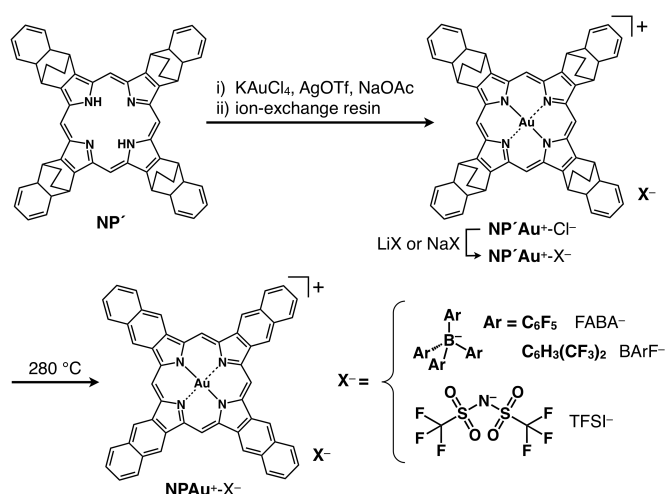


Figure 1. Synthesis of NPAu⁺-X⁻ (X⁻ = FABA⁻, BArF⁻, and TFSI⁻).

1) Haketa, Y.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 7170. 2) Maeda, H.; Nakajima, R.; Haketa, Y.; Maruyama, Y.; Tanaka, H.; Ohta, K.; Ishibashi, Y.; Asahi, T. to be submitted. 3) Ishii, Y.; Ito, S.; Saito, Y.; Uno, D.; Oba, T. *Tetrahedron* **2015**, 71, 8892.