

## ポルフィリンを基盤とした活性化 $\pi$ 電子系アニオンのイオンペア集合化

(立命館大生命科学) ○横山 未結・前田 大光

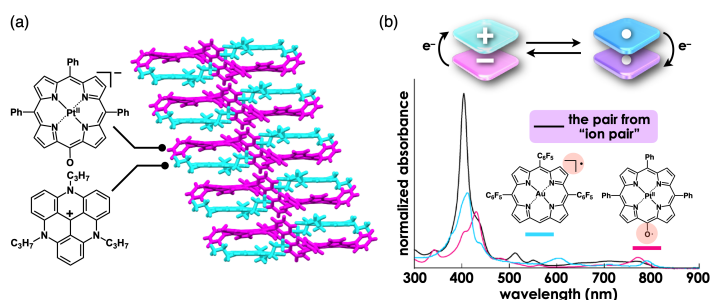
Ion-Pairing Assembly of Porphyrin-Based Activated  $\pi$ -Electronic Anions (College of Life Sciences, Ritsumeikan University) ○Miyu Yokoyama, Hiromitsu Maeda

Charged  $\pi$ -electronic systems provide ion-pairing assemblies, which would exhibit fascinating properties by appropriate modifications. Deprotonation of an acid unit of the appropriate  $\pi$ -electronic molecules such as *meso*-hydroxyporphyrins (MHPs) enables the formation of  $\pi$ -electronic anions. The electronic states of MHP-based ion pairs can be modulated by metal center and the substituent groups. In this study, an activated anion, deprotonated MHP including  $\text{Pt}^{\text{II}}$  and electron-donating substituents, was synthesized.  $\pi$ -Electronic cation  $\text{TATA}^+$  was introduced as a counter species, forming charge-by-charge assembly. UV/vis absorption spectra of the ion pair with an activated cation, tris- $\text{C}_6\text{F}_5$ -substituted porphyrin  $\text{Au}^{\text{III}}$  complex, suggested the formation of the radical pair via electron transfer from the anion to the cation.

**Keywords :**  $\pi$ -electronic systems; ion-pairing assemblies; porphyrins; ion-pair metathesis; platinum

$\pi$  電子系イオンペア集合体は、 $i\pi-i\pi$  相互作用により規則配列を形成し、強誘電性や電気伝導性などの機能発現が期待される。<sup>1)</sup> 酸ユニットを有する  $\pi$  電子系は脱プロトン化によりアニオン形成が可能であり、*meso*-ヒドロキシポルフィ

リン (MHP) アニオンなどのイオンペア集合化を報告した。<sup>2)</sup> MHP は中心金属や周辺置換基により電子状態の変調が可能であり、アニオンの電子状態に応じたイオンペアの物性の変化が期待される。今回、酸化されやすい Pt と電子供与性基を導入した、活性化 (電子を放出しやすい) アニオン **1pt<sup>-</sup>** を合成した。 $\pi$  電子系カチオンとして  $\text{TATA}^+$  を導入し、電荷積層型集合体の形成を明らかにした (Figure 1a)。また、活性化カチオン ( $\text{C}_6\text{F}_5$  3 置換ポルフィリン  $\text{Au}^{\text{III}}$  錯体 ( $\text{F3PAu}^+$ ) とのイオンペア  $\text{F3PAu}^+-\mathbf{1pt}^-$  の吸収スペクトルにおいて、アニオンからカチオンへの電子移動によるラジカルの生成が示唆された (Figure 1b)。



**Figure 1** (a) Single-crystal X-ray structure of  $\text{TATA}^+-\mathbf{1pt}^-$  and (b) UV/vis absorption spectra of  $\text{F3PAu}^+-\mathbf{1pt}^-$ ,  $\text{F3PAu}^+$ , and  $\mathbf{1pt}^-$  in toluene.

1) Haketa, Y.; Yamasumi, K. et al. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 7170. 2) (a) Tanaka, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 21710. (b) Yokoyama, M. et al. *Org. Lett.* **2023**, 25, 3676.