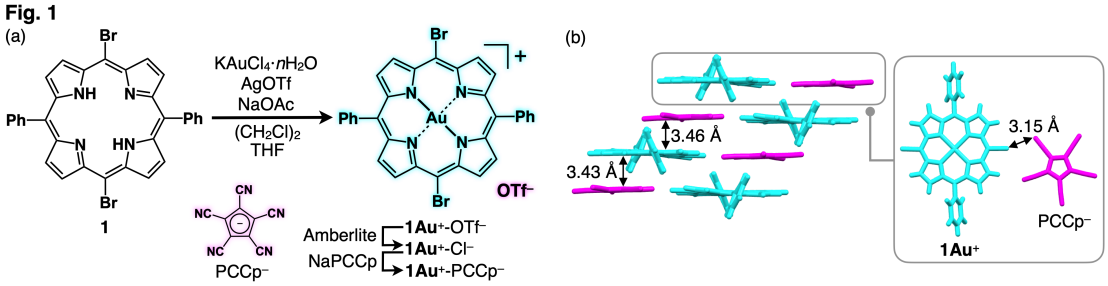
相互作用部位を導入したポルフィリン Au^{III} 錯体のイオンペア集合化

（立命館大生命科学）○岡本 花道・羽毛田 洋平・前田 大光
Ion-Pairing Assembly of Porphyrin Au^{III} Complexes with Interaction Sites (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Hanamichi Okamoto, 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. Introduction of interaction sites into charged π-electronic systems enables the modulation of ion-pairing assembly structures and electronic properties via $^{i}\pi$–$^{i}\pi$ interactions and other interactions. In this study, porphyrin Au^{III} complexes with halogen units as interaction sites at *meso*-positions were synthesized. Single-crystal X-ray analysis of the $PCCp^{-}$ ion pair revealed the formation of charge-by-charge assembly via $^{i}\pi$–$^{i}\pi$ and halogen-bonding interactions.
Keywords : ion-pairing assemblies; ion pairs; charged π-electronic systems; π-electronic cations

荷電π電子系は静電力と分散力がおもに寄与する $^{i}\pi$–$^{i}\pi$ 相互作用によってイオンペア集合体を形成する。[1] 一方、荷電π電子系の周囲に相互作用部位を導入することで、荷電π電子系の配列制御が期待される。本研究では、メゾ位ハロゲン置換ポルフィリン Au^{III} 錯体を合成し、イオンペア集合体の形成によって、周辺置換基の相互作用に起因した集合体構造の解明をめざした（Fig. 1a）。ジブロモポルフィリン **1**[2]を AgOTf 存在下、$KAuCl_4{\cdot}nH_2O$ で処理することで Au^{III} 錯体イオンペア **1Au**$^{+}$-OTf^{-} を得た。イオン交換樹脂を用いて Cl^{-}イオンペアとしたのち、NaPCCp とのイオンペアメタセシスによって **1Au**$^{+}$-$PCCp^{-}$を得た。単結晶 X 線構造解析より **1Au**$^{+}$-$PCCp^{-}$は電荷積層型集合体を形成することが分かった（Fig. 1b）。積層構造における平均面間距離は 3.43/3.46 Å であり、$^{i}\pi$–$^{i}\pi$ 相互作用が示唆された。**1au**$^{+}$平面に対して水平方向に配置する $PCCp^{-}$ではメゾ位 Br と N 間の距離は 3.15 Å であり、イオンペア集合体においてハロゲン結合の形成が示唆された。

Fig. 1



1) Haketa, H.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 7170.
2) Vinogradova, E. V.; Enakieva, Y. Y.; Gorbunova, Y. G.; Tsivadze, A. Y. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **2009**, *45*, 529.

© The Chemical Society of Japan