

ヘテロポルフィリンカチオンの周辺修飾によるイオンペア集合化

(立命館大生命科学) ○宇野 颯人・藤田 雅輝・前田 大光

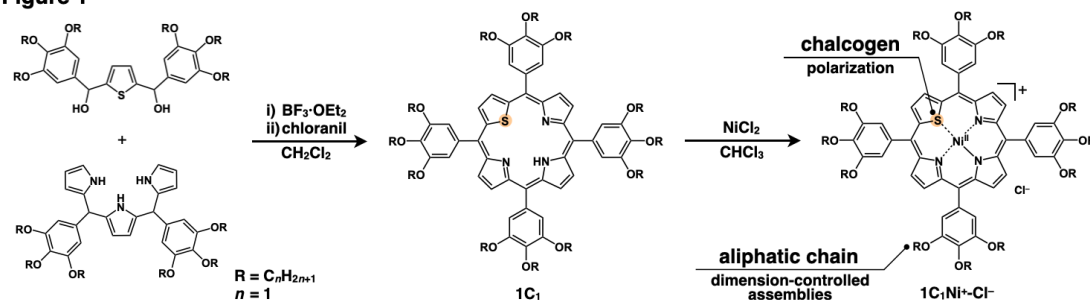
Modifications of Thiaporphyrin Cations for Ion-Pairing Assembly (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Hayato Uno, Masaki Fujita, Hiromitsu Maeda

Heteroporphyrin divalent metal complexes act as π -electronic cations, which form various ion-pairing assemblies. Assemblies and electronic properties of thiaporphyrin divalent metal complexes can be modulated by metal ions and counteranions. It is also noteworthy that porphyrin Au^{III} complexes bearing aliphatic alkoxy groups formed dimension-controlled assemblies depending on counteranions. In this study, thiaporphyrin Ni^{II} complexes with various lengths of alkoxy groups were designed to form ion-pairing assemblies depending on peripheral substituents. As a π -electronic cation, thiaporphyrin Ni^{II} complex with methoxy groups was synthesized for forming ion-pairing assemblies.

Keyword : charged π -electronic systems; thiaporphyrin cations; dimension-controlled assemblies; aliphatic groups; metal complexes

ポルフィリンの1箇所の窒素をヘテロ原子に置き換えたヘテロポルフィリンは、+2 価の金属イオンと錯形成することで π 電子系カチオンとなり、イオンペア集合体¹⁾の構成ユニットとなる。これまで、チアポルフィリン M^{II} 錯体 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$) において、結晶中でのイオンペア集合化形態と溶液中での電子物性が金属中心や対アニオンにより変調可能であることを明らかにした。²⁾ 本研究では、ポルフィリン Au^{III} 錯体カチオンの次元制御型集合体形成³⁾に倣い、アルコキシ鎖を導入したチアポルフィリン Ni^{II} 錯体の合成と、アルコキシ鎖長や対アニオンに依存したイオンペア集合体の形成を検討した。まず基本ユニットとしてメトキシ基置換芳香環を導入したチアポルフィリン **1C₁** を合成し、 Ni^{II} 錯化によってイオンペア **1C₁Ni^{II}-Cl⁻** を合成した。さらに、イオンペアメタセシスによるアニオン交換と、種々のイオンペアにおける集合化形態を検証した。

Figure 1



1) Haketa, Y.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 7170.

2) (a) Fujita, M.; Haketa, Y.; Tanaka, H.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Chem. Commun.* **2022**, 58, 9870. (b) Fujita, M.; Haketa, Y.; Seki, S.; Maeda, H. *Chem. Commun.* **2024**, 60, 4190.

3) Haketa, Y.; Bando, Y.; Sasano, Y.; Tanaka, H.; Yasuda, N.; Hisaki, I.; Maeda, H. *iScience* **2019**, 14, 241.