次元制御型集合体を形成する活性化 π 電子系アニオンの合成

（立命館大生命科学）○中寺 雄大・横山 未結・丸山 優斗・前田 大光
Synthesis of Activated π-Electronic Anions That Form Dimension-Controlled Assemblies (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Yudai Nakadera, Miyu Yokoyama, Yuto Maruyama, Hiromitsu Maeda

Charged π-electronic systems can form various assemblies depending on the combination of cations and anions. Deprotonated *meso*-hydroxyporphyrins as π-electronic anions form ion-pairing assemblies in the crystalline state. It is noteworthy that activated charged porphyrin ion pairs can be converted to radical pairs via intra-ion-pair electron transfer. In this study, activated *meso*-hydroxyporphyrin Ni^{II} complexes with aliphatic alkoxy groups were synthesized for examining the dimension-controlled assemblies of the ion pairs generated by deprotonation. The TBA^+ ion pair formed sheet-like structures consisting of columns based on the stacked dimers in the bulk state, resulting in lamellar structures.
Keywords : π-electronic ion pairs; π-electronic anions; porphyrin anions; ion-pair metathesis; dimension-controlled assemblies

π 電子系イオンペアは、カチオンとアニオンの組み合わせによりさまざまな集合化形態をとる。[1] 脱プロトン化によってπ電子系アニオンとなるメゾヒドロキシポルフィリンは活性化ポルフィリンカチオンとイオンペアを形成し、イオンペア内での電子移動によってラジカルペアを与える。[2] 本研究では、脂溶性アルコキシ基を導入した活性化メゾヒドロキシポルフィリン Ni^{II} 錯体を合成し（Fig. 1）、脱プロトン化によって得たポルフィリンアニオンのイオンペア集合化による次元制御型集合体の創製を行った。TBA^+イオンペアは、ポルフィリンアニオンは分極を打ち消すように積層 2 量体となりそれらがカラム状に配列してシート構造を有し、ラメラ構造を形成することが示唆された。TBA^+は積層したアニオンの周辺に配置し、電荷種分離配置型集合体であることが分かった（Fig. 2）。さらに、アニオンの Na^+イオンペアからイオンペアメタセシスによって合成した $TATA^+$イオンペアの集合体構造を検証した。

Fig. 1

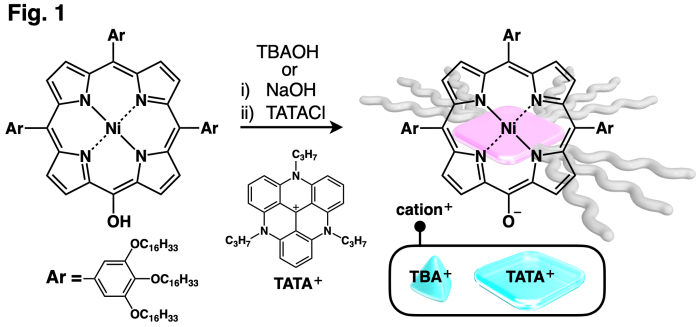
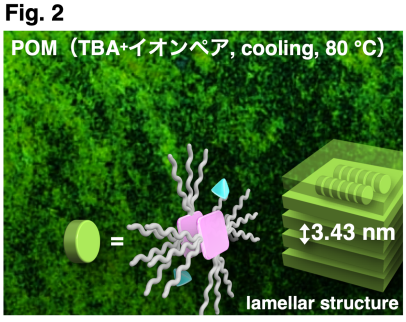


Fig. 2



1) Haketa, H.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 7170.
2) Tanaka, H.; Kobayashi, Y.; Furukawa, K; Okayasu, Y; Akine, S.; Yasuda, N.; Maeda, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *114*, 21710.

© The Chemical Society of Japan