

メゾ π 拡張型ポルフィリン Au^{III} 錯体のイオンペア集合化

(立命館大生命科学) ○川見 倖平・前田 大光

Ion-Pairing Assembly of *Meso*- π -Extended Porphyrin Au^{III} Complexes (College of Life Sciences, Ritsumeikan University) ○Kohei Kawami, Hiromitsu Maeda

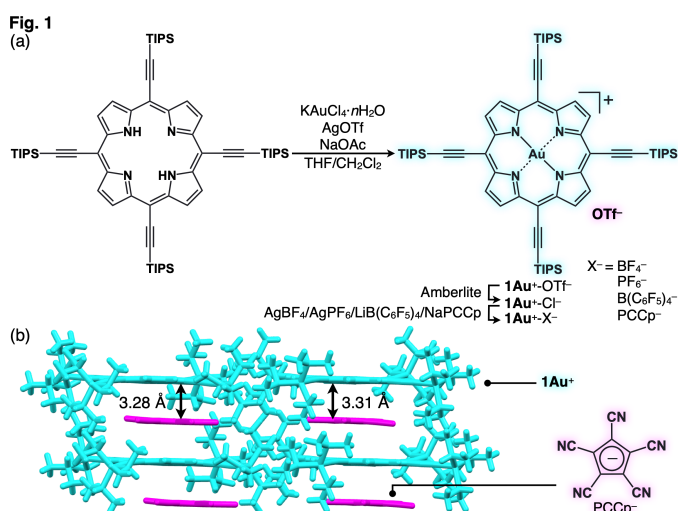
Charged π -Electronic systems can form a variety of assemblies through $i\pi-i\pi$ interactions based on electrostatic and dispersion forces. In this study, *meso*- π -extended porphyrin Au^{III} complex bearing ethynyl groups at the *meso*-positions was synthesized to prepare various ion pairs with counteranions. The ion pairs of *meso*-TIPS-ethynyl-substituted porphyrin Au^{III} complex exhibited modulated electronic properties due to the π -extension. The PCCp^- ion pair formed a charge-by-charge assembly in the crystal state. Energy decomposition analysis of the crystal structure revealed that electrostatic and dispersion forces mainly contributed to the stacking structure, suggesting that the assembly was formed by $i\pi-i\pi$ interactions.

Keywords : ion-pairing assemblies; charged π -electronic systems; π -electronic cations; porphyrin Au^{III} complexes; π -expansion

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、さまざまなイオンペア集合体を形成する。

1) 最近ではピロール β 位を π 拡張したベンゾポルフィリン Au^{III} 錯体は効果的な分散力によって電荷種分離配置型集合体を形成し、電気伝導性の発現が示唆されている。2) 本研究では、エチニル基をメゾ位に導入したメゾ π 拡張型ポルフィリン

Au^{III} 錯体 1Au^+ を合成し、種々のアニオンとイオンペア形成を行った (Fig. 1a)。CV 測定から 1Au^+ はメゾ位芳香環置換ポルフィリン Au^{III} 錯体³⁾ より高い還元電位を示し、エチニル基導入による電子物性の変調が観察された。 1Au^+ と π 電子系アニオンである PCCp^- とのイオンペアは結晶状態において電荷積層型集合体を形成した (Fig. 1b)。 1Au^+ と PCCp^- の積層距離はおよそ 3.3 Å であり、エネルギー分割解析から静電力と分散力が安定化に寄与した $i\pi-i\pi$ 相互作用によるイオンペア集合化を確認した。



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

2) Haketa, Y.; Nakajima, R.; Maruyama, Y.; Tanaka, H.; Seki, S.; Sato, S.; Baba, H.; Ishii, Y.; Watanabe, G.; Bulgarevich, K.; Takimiya, K.; Deguchi, K.; Ohki, S.; Hashi, K.; Nakanishi, T.; Ishibashi, Y.; Asahi, T.; Ohta, K.; Maeda, H. in revision.

3) Tanaka, H.; Kobayashi, Y.; Furukawa, K.; Okayasu, Y.; Akine, S.; Yasuda, N.; Maeda, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 21710.