

ポルフィリン双性イオンの合成

(立命館大生命科学) 前田 大光・○平石 直也・羽毛田 洋平

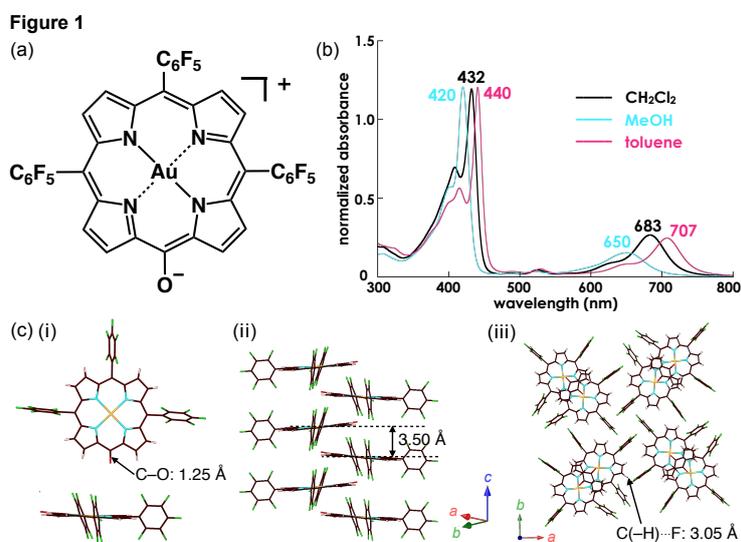
Synthesis of Porphyrin-Based Zwitterions (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*)
Hiromitsu Maeda, ○Naoya Hiraishi, Yohei Haketa

Zwitterions are systems pertaining to the class of push-pull (donor-acceptor) molecules. They are preferentially represented in terms of an electron-donating moiety bearing a negative net charge and electron-accepting one bearing a positive net charge connected by a conjugated bridge. In this study, the synthesis of porphyrin zwitterions was achieved by introducing anionic moieties at the periphery of a porphyrin Au^{III} complex. The UV/vis absorption spectra elucidated the polarized electronic states in the ground state. Single-crystal X-ray analysis and theoretical calculations suggested the delocalization of the lone pair of the anionic site into the core π -electronic cation site.

Keywords : π -electronic zwitterions; porphyrin ions; electronic states; polarized structures

π 電子系双性イオンはアニオン (ドナー部位) とカチオン (アクセプター部位) を共役ユニットで架橋することにより得られ、push-pull 型の共役構造となる。この構造をもとに、非線形光学材料、太陽光発電、イメージング、誘電体材料などの応用が報告されている。本研究では、ポルフィリン Au^{III} 錯体が化学的に安定な π 電子系カチオンとし

てふるまうことをふまえ、¹⁾ このカチオンを基盤とした π 電子系双性イオンの合成を検討した。meso-Br 置換ポルフィリンを Au^{III} 錯化し、その後 OH 化することでポルフィリン Au^{III} 錯体の meso 位に O⁻ 部位を導入したポルフィリン双性イオン (Figure 1a) を得た。各種溶媒における UV/vis 吸収スペクトル (Figure 1b) から、ポルフィリン双性イオンの基底状態での分極状態が確認された。また、単結晶 X 線構造解析 (Figure 1c) および理論計算からアニオン部位の負電荷が部分的にコア π 電子系カチオン部位に非局在化していることが示唆された。さらに、結晶構造では互いに双極子モーメントを打ち消しあう形態での π - π スタッキングが確認された。²⁾



1) 総説 : Haketa, Y.; Urakawa, K.; Maeda, H. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2020**, *5*, 757.

2) Maeda, H.; Hiraishi, N.; Haketa, Y. to be submitted.