

電子ドナーユニットを導入したポルフィリン Au^{III} 錯体の合成

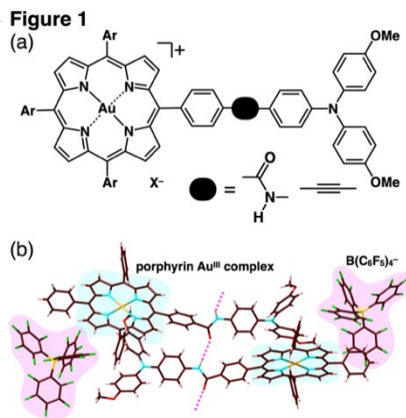
(立命館大生命科学) 羽毛田 洋平・○荒井 菜々実・高木 優・前田 大光

Conjunction of Porphyrin Au^{III} Complexes and Electron Donor Units (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) Yohei Haketa, ○Nanami Arai, Yu Takagi, Hiromitsu Maeda

Porphyrin Au^{III} complexes as monocationic π -electronic systems can form ion pairs with various anions. Although porphyrin Au^{III} complexes have been used as electron acceptor units for photoinduced electron transfer (PET), the effects of the counteranions on the PET behaviors have not been investigated. In this study, porphyrin Au^{III} complexes attached with an electron donor unit have been synthesized for examining electronic properties depending on counteranions, some of which were introduced via ion-pair metathesis.

Keywords : ion pairs; porphyrin Au^{III} complexes; π -electronic cations

+1 価の π 電子系カチオンであるポルフィリン Au^{III} 錯体は対アニオンによる軸配位が不要であり、多様な対アニオンの導入が可能である。これまでポルフィリンの Au^{III} 錯化条件の検討を基軸とし、ポルフィリン Au^{III} 錯体の周辺置換基や対アニオンの種類に依存したさまざまなイオンペア集合体を創製してきた。¹⁾ 一方、ポルフィリン Au^{III} 錯体は古くから光誘起電子移動のモデルシステムにおける電子アクセプターとして利用されてきた。ポルフィリン Au^{III} 錯体を基盤とした電子移動の研究から、光誘起電子移動時におけるポルフィリン Au^{III} 錯体の電子状態も解明されつつある。²⁾ 本研究ではリンカーを介して適切なドナーユニットを導入したポルフィリン Au^{III} 錯体を合成し、種々の対アニオンの共存状態における電子物性の検証を試みた。リンカー構造としてアミドやエチニルユニットを組み込んだポルフィリン Au^{III} 錯体を設計した (Figure 1a)。一箇所の *meso* 位にカルボキシまたはエチニルフェニル基を導入したポルフィリンに対し AgOTf 存在下 H[AuCl₄]・4H₂O を作用させることで、カルボキシまたはエチニル基を有するポルフィリン Au^{III} 錯体を合成した。さらに、カルボキシ置換体を SOCl₂ で処理した後に、芳香族アミンと反応することでアミド架橋体を得た。一方、エチニル置換体はカップリング反応によるドナーの導入を検討した。アミド架橋体のイオンペアメタセシスによって Cl⁻ から PF₆⁻, B(C₆F₅)₄⁻, PCCp⁻ へのイオン交換にも成功した。単結晶 X 線構造解析から B(C₆F₅)₄⁻ イオンペアは Au^{III} 錯体とアミンユニットがアンチパラレルに配置し、分子間水素結合を形成することが分かった。



1) Review: Yamasumi, K.; Maeda, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 2252.

2) (a) Tanaka, H.; Kobayashi, Y.; Furukawa, K.; Okayasu, Y.; Akine, S.; Yasuda, N.; Maeda, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 21710. (b) Tanaka, H.; Okayasu, Y.; Kobayashi, Y.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, in press (10.1002/chem.202203957).