

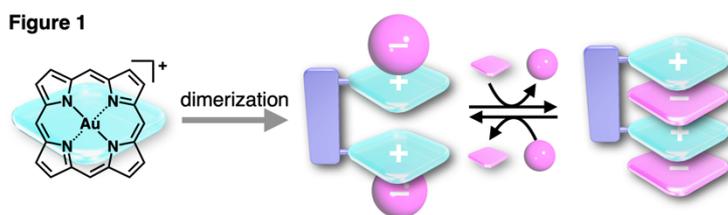
イオンペアを形成する共有結合架橋ポルフィリン Au^{III} 錯体 2 量体の合成

(立命館大生命科学) 前田 大光・○米田 光・山角 和久・羽毛田 洋平
 Synthesis of Covalently Linked Porphyrin Au^{III} Complex Dimers for Ion Pairing (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) Hiromitsu Maeda, ○Hikaru Yoneda, Kazuhisa Yamasumi, Yohei Haketa

Charged π -electronic systems form ion pairs with various counteranions, which can affect the properties of the ion pairs. The ion pairs based on porphyrin Au^{III} complexes exhibited electron transfer from anion to the cation. The electron transfer behaviors were affected by the geometries and electronic states of constituting charged π -electronic systems. On the other hand, π -electronic cation dimers are expected to exhibit distinct ion-pairing behaviors and structural change depending on the counteranions. In this study, porphyrin Au^{III} complex dimers bridged by a covalent linker unit were synthesized for investigating their anion-dependent electronic states.

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

π 電子系は構造に応じて多様な物性を発現することから、電子・光機能性材料の構成ユニットとして研究がなされている。とくに、 π 電子系に電荷を付与した荷電 π 電子系は電荷に応じて電子不足・電子豊富といった特徴的な電子状態を示し、対イオンとの組み合わせに応じた物性の発現が期待される。¹⁾ 最近、われわれはカチオン性のポルフィリン Au^{III} 錯体を基盤として多様な π 電子系アニオンとのイオンペアを形成し、各荷電 π 電子系の電子ドナー性およびアクセプター性に起因した基底状態での電子移動および光誘起電子移動を報告している。²⁾ 一方、同種の荷電 π 電子系を種々のスペーサーで架橋することで、スペーサーの形状や剛直性によって対イオンに対して異なる応答性、電子・光物性の変調が期待される。本研究では、共有結合ユニットで架橋したポルフィリン Au^{III} 錯体 2 量体を合成した (Figure 1)。種々のアニオンの金属塩とのイオンペアメタセシスによって多様なイオンペアを形成し、対アニオンや外部環境に依存した 2 量体の構造変化や電子状態の変調を検証した。



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

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 (DOI: 10.1002/chem.202203957).