

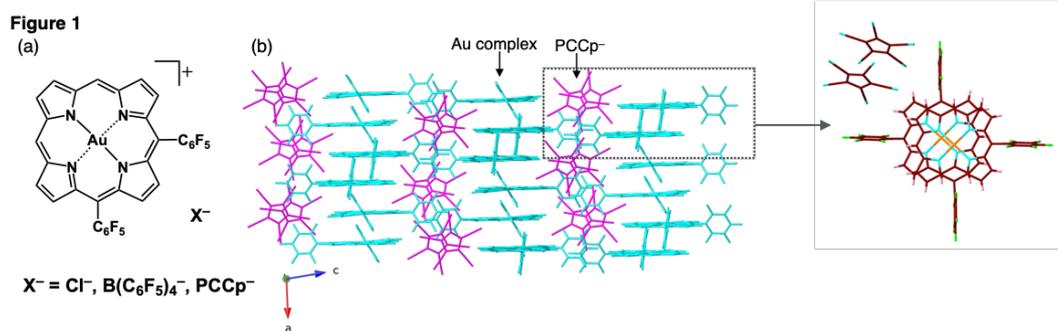
## 分極した $\pi$ 電子系カチオンの合成とイオンペア集合化

(立命館大生命科学) 前田 大光・○北山 諒・田中 宏樹・羽毛田 洋平  
 Synthesis of Polarized  $\pi$ -Electronic Cations for Ion-Pairing Assemblies (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) Hiromitsu Maeda, ○Ryo Kitayama, Hiroki Tanaka, Yohei Haketa

Charged  $\pi$ -electronic systems form a variety of assembled structures depending on their geometries and electronic states. It has been difficult to form charge-segregated assemblies due to the necessity to overcome electrostatic repulsions between stacked identically charged species. In this study, polarized porphyrin  $\text{Au}^{\text{III}}$  complex as a dipolar  $\pi$ -electronic cation has been synthesized to induce favorable stacking of cations via dipole-dipole interaction.  $\text{Au}^{\text{III}}$  complex of 5,10-bis(pentafluorophenyl)porphyrin was synthesized as a  $\text{Cl}^-$  ion pair, whose counteranion was exchanged by ion-pair metathesis.

*Keywords* : charged  $\pi$ -electronic systems; charge-segregated assemblies; dipole-dipole interaction; porphyrin  $\text{Au}^{\text{III}}$  complexes; ion-pair metathesis

同種の電荷種が積層した電荷種分離配置型集合体は、同電荷種間の静電反発を克服する必要があることから報告例は少ない。<sup>1)</sup> 電荷種分離配置型集合体を形成する戦略として、分極した  $\pi$  電子系カチオンは双極子-双極子相互作用によって積層構造の形成が誘起されるため、電荷種分離配置型集合体の形成が可能となる。<sup>2)</sup> そこで、+1 価の  $\pi$  電子系カチオンであるポルフィリン  $\text{Au}^{\text{III}}$  錯体の適切な周辺部位に置換基を導入することで分極構造を誘起し、双極子-双極子相互作用によって積層構造における静電反発の克服を検討した。分極構造を有する荷電  $\pi$  電子系として 5,10 位に  $\text{C}_6\text{F}_5$  基を有するポルフィリンの  $\text{Au}^{\text{III}}$  錯体を合成し、イオン交換樹脂による処理で  $\text{Cl}^-$  イオンペアを得た (Figure 1a)。イオンペアメタセシスにより  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$  や  $\text{PCCp}^-$  の導入を行い、 $\text{PCCp}^-$  イオンペアの単結晶 X 線構造解析から  $\text{Au}^{\text{III}}$  錯体がアンチパラレル型に積層した電荷種分離配置型集合体を形成することを明らかにした (Figure 1b)。



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

2) Yamasumi, K.; Ueda, K.; Haketa, Y.; Hattori, Y.; Suda, M.; Seki, S.; Sakai, H.; Hasobe, T.; Ikemura, R.; Imai, Y.; Ishibashi, Y.; Asahi, T.; Nakamura, K.; Maeda, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, in press (10.1002/anie.202216013).