

活性化された荷電 π 電子系のイオンペア集合化

(立命館大生命科学) ○田中 宏樹・前田 大光

Ion-Pairing Assemblies of Activated Charged π -Electronic Systems (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Hiroki Tanaka, Hiromitsu Maeda

π -Electronic ion pairs are of interest for the fabrication of electronic materials, with potential ferroelectric and electric conductive properties, that use electrostatic and dispersion forces ($i\pi-i\pi$ interaction) to produce dimension-controlled assemblies. In particular, porphyrin ions, which delocalize the charge in the core units, are suitable for the ordered arrangement and assemblies by ion pairing. In this study, charged porphyrins were found to form solid-state assemblies along with solution-state stacking ion pairs. Furthermore, the electronic states of the charged π -electronic systems were controlled, and the electron transfer by external stimuli such as light and solvents was suggested.

Keywords : π -electronic systems; porphyrin ions; ion pairs; electron transfer; radicals

荷電 π 電子系は静電力および分散力をおもな相互作用 ($i\pi-i\pi$ 相互作用) とし、溶液中で積層構造や、バルク状態における次元制御型集合体を形成することから、機能性材料の創製が可能である。¹⁾ 多様な周辺修飾が可能なポルフィリノイドに対し、電荷を完全に補償しない金属イオンの導入は、荷電 π 電子系の重要な形成戦略の一つである。そこで本研究では、ポルフィリンの Au^{III} 錯体²⁾やメゾヒドロキシポルフィリンの脱プロトン体³⁾を導入したイオンペアを合成し、適切な置換基導入による機能発現および集合化を検討した (Figure 1)。溶液中における積層イオンペアの形成が、環電流効果と対イオンの近接に起因した ^1H NMR 化学シフトから示唆された。さらに、荷電 π 電子系の電子状態を制御し、光や溶媒などの外部刺激による電子移動が示唆された (Figure 2)。⁴⁾

Figure 1

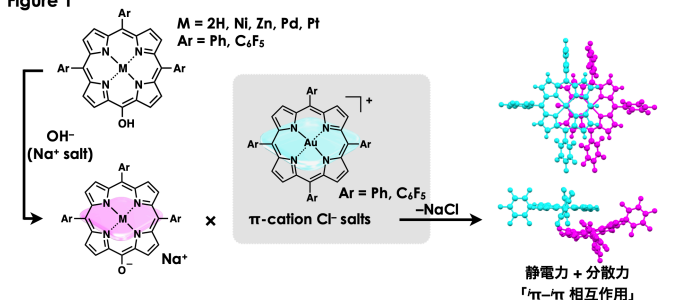
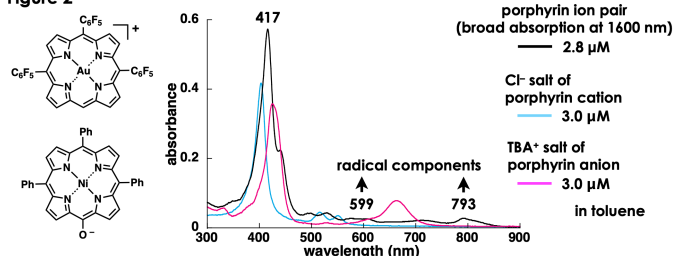


Figure 2



1) (a) Haketa, Y. et al. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2020**, 5, 7571; (b) Yamasumi, K. et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 2252; (c) Yamasumi, K. et al. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2022**, 80(3), in press.

2) (a) Haketa, Y. et al. *iScience* **2019**, 14, 241; (b) Tanaka, H. et al. *Chem. Asian J.* **2019**, 14, 2129.

3) (a) Sasano, Y. et al. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 8924; (b) Sasano, Y. et al. *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 6712; (c) Sasano, Y.; Tanaka, H. et al. *Chem. Sci.* **2021**, 12, 9625.

4) Tanaka, H. et al. to be submitted.