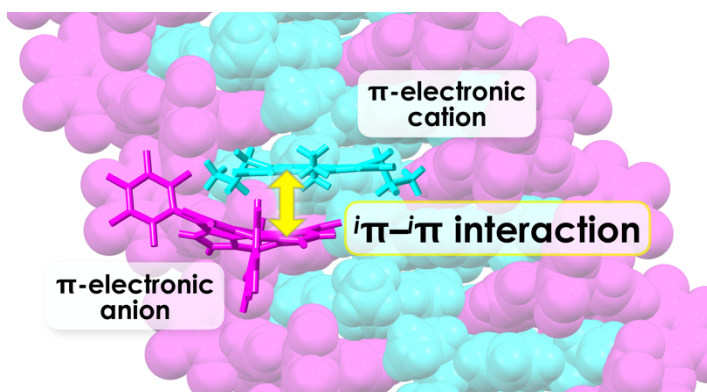


A1-04 高密度共役を指向した荷電 π 電子系の集積化

前田大光(立命館大生命科学)

π 電子系はその平面構造にはたらく分散力に起因して積層型集合体を形成することはよく知られているが、 π 電子系に電荷を付与することで静電力を誘起し、高密度集積化を実現する戦略を設定した。荷電 π 電子系、とくに π 電子系アニオンは反応性が高く、その設計・合成、さらに集積化は非常にチャレンジングな課題である。¹⁾ イオン会合体を疑似的な荷電 π 電子系とみなし集合体へと展開した研究を契機として、多様な π 電子系の合成とその集積化、高密度共役の探索にこれまで挑戦してきた。²⁾ 今回、 π 電子系骨格としてポルフィリンに着目し、その電荷付与と集積化を検討したので紹介したい。

ポルフィリンは-2 価の4座配位子としてふるまう芳香族化合物であり、広い π 平面に起因した電子・光機能性を発現する。中心金属として d^8 配置の Au^{III} を導入することで π 電子系カチオンを形成し、 π 電子系アニオンとのイオンペア集合化を単結晶構造・液晶中間相において実現した。^{3,4)} ここで π 電子系に導入した酸ユニットの脱プロトン化に着目すると、ポルフィリンのメゾ位にヒドロキシ基を導入した誘導体は π 電子系アニオンの



前駆体となる。⁵⁾ 実際に種々のポルフィリンアニオンを形成し、 π 電子系・非 π 電子系カチオンとのイオンペア集合化を実現した。構成ユニットの組み合わせに依存した集合化形態が単結晶構造解析によって明らかとなり、 Ni^{II} 錯体アニオンとトリアザトリアンギュレニウム (TATA) カチオンのイオンペアは電荷種分離配置型の寄与を有する集合体を得られた。理論計算 (EDA) によって荷電 π 電子系間の相互作用には分散力と静電力的寄与が示唆され、新たに「 $i\pi-i\pi$ 相互作用」と提唱した。同種電荷種の配置 (励起子相互作用) に起因して吸収スペクトルが変調し、さらに π 電子系アニオンからの光誘起電子移動と推察される過渡吸収が結晶状態で観測された。⁶⁾

1) Reviews : a) Haketa, Y. et al. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2020**, *5*, 757; b) Yamasumi, K. et al. submitted. 2) Selected reports: a) Bando, Y. et al. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7843; b) Yamakado, R. et al. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 9244. c) Watanabe, Y. et al. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 6767; d) Haketa, Y. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16420; e) Nakamura, K. et al. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 305; f) Sugiura, S. et al. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, in press (DOI: 10.1039/d1cc02691g). 3) Haketa, Y. et al. *iScience* **2019**, *14*, 241. 4) a) Tanaka, H. et al. *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 494; b) Fumoto, N. et al. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3987; c) Kuno, A. et al. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, in press (DOI: 10.1002/chem.202100855). 5) a) Sasano, Y. et al. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 8924; b) Sasano, Y. et al. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6712. 6) Sasano, Y. et al. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, in press (DOI: 10.1039/d1sc02260a).

PROFILE

前田大光(立命館大生命科学)

2004年京都大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程修了、同年立命館大学理工学部化学生物工学科講師、2005年同助教授、2008年立命館大学薬学部准教授、2014年同教授、2016年立命館大学生命科学部応用化学科教授、2007~11年にJST さきがけ研究者(併任)。専門は有機化学・超分子化学。主な受賞歴として日本化学会進歩賞、文部科学大臣表彰若手科学者賞、ChemComm Emerging Investigator Lectureship、野副記念奨励賞、RSC フェロー。趣味は散歩。