

Abstract of Doctoral Dissertation

Title: Ion Pairing Based on Charged Porphyrins (荷電ポルフィリンを基盤としたイオンペアリング)

Doctoral Program in Advanced Life Sciences

Graduate School of Life Sciences

Ritsumeikan University

タナカ ヒロキ

TANAKA Hiroki

π -Electronic ion pairs are of interest for the fabrication of electronic materials with potential ferroelectric and electric conductive properties. Because of their appropriate sizes, geometries, and electronic states, π -electronic ions can achieve ordered ion-pair arrangements as dimension-controlled assemblies, including supramolecular gels and liquid crystals. Despite numerous studies on assembling modes, the interactions between π -electronic ions are not well understood. The author has attempted to systematize the interactions between charged π -electronic systems, defined as ${}^i\pi$ - ${}^j\pi$ interaction resulting in physical properties using charged porphyrins, which are capable of a variety of peripheral modifications. Ion pairs based on porphyrin-Au^{III} complexes bearing C₆F₅ units at the *meso* positions formed charge-by-charge and charge-segregated assemblies in single crystals, depending on the substitution pattern of the C₆F₅ units and the geometries of the anionic species. Cationic porphyrin-Au^{III} complex ion pairs containing receptor-anion complexes provided various assemblies according to the receptor modifications. On the other hand, solid-state ion-pairing assemblies based on the porphyrin anions, with the contributions of the charge-by-charge and charge-segregated modes, were observed according to the constituent charged building units and ${}^i\pi$ - ${}^j\pi$ interaction. The crystal-state absorption spectra of the ion pairs were correlated with the assembling modes. Furthermore, various porphyrin ion pairs were synthesized by combining the porphyrin cations and anions through ion-pair metathesis based on HSAB theory. π -Electronic cations and anions can be activated by introducing electron-withdrawing and electron-donating groups, respectively, resulting in the formation of a radical pair via electron transfer in steady states due to solvent polarity. The ESR in frozen toluene revealed the formation of π -stacked radical pair with a close stacking distance of 3.02 Å, suggesting a tightly stacked “condensed conjugation” structure. Photoexcitation of the controlled electronic states of the constituent porphyrin ions in π -stacked ion pairs in solution generated transient radical species.

博士論文要旨

論文題名：荷電ポルフィリンを基盤としたイオンペアリング

立命館大学大学院生命科学研究科

生命科学専攻博士課程後期課程

タナカ ヒロキ

田中 宏樹

π 電子系イオンペアは、バルク状態で次元制御型集合体を形成することが可能であり、強誘電性や半導体物性の発現が期待される機能性材料として注目されている。また、相反する電荷を有するイオンがペアを作ることから、その組み合わせによって多様な集合体や材料への展開が可能である。しかし、このような荷電 π 電子系間にはたらく相互作用の体系化は未だ達成されていない。そこで、多様な周辺修飾が可能な荷電ポルフィリンを用いて、 $i\pi-j\pi$ 相互作用として定義される荷電 π 電子系間の相互作用とそれに起因する物性の検証を行った。

ポルフィリンのメゾ位に C_6F_5 基を導入したポルフィリン Au^{III} 錯体は C_6F_5 基の導入パターンおよび多様な対アニオンの種類に依存したイオンペア集合体を形成した。レセプター-アニオン会合体とポルフィリンカチオンのイオンペアは、アニオンレセプターの修飾により多様なイオンペア形成を実現した。その集合体の構造解析に成功し、周辺置換基に依存した集合化形態の変調を見出した。一方、ヒドロキシポルフィリンの脱プロトン化により形成したポルフィリンアニオンは、カチオン種とのイオンペアリングによる規則配列構造の構築を実現した。結晶状態における荷電 π 電子系の間にはたらく相互作用として、静電力と分散力が大きく寄与していることを理論的に明らかにした。また、同種電荷種の相対配置に依存して集合体の吸収特性が制御されることを見出した。さらに、荷電ポルフィリンは周辺置換基によって電子状態を制御でき、カチオンは電子供与性基の導入により安定化、電子求引性基により活性化し、アニオンはその逆の性質を示す。置換基導入によって安定化または活性化したポルフィリンイオンの多様な組み合わせを、HSAB 則に基づくイオンペアメタセシスによって実現した。荷電ポルフィリンからなるイオンペアでは、結晶中での規則配列構造を見出し、溶液中では活性化カチオンと安定化アニオンが近接した積層イオンペアの形成と会合定数の評価に成功した。対照的に、活性化カチオンと活性化アニオンのイオンペアは、アニオンからカチオンへの電子移動によるラジカル種の形成を見出した。このとき、2 種類のラジカルが高密度積層した 2 量体の形成が示唆された。さらに、ポルフィリンイオンペアの光励起過程を検証し、カチオンとアニオンの電子状態に依存した電子移動を明らかにした。