

両親媒性ポルフィリン Au^{III} 錯体を基盤としたイオンペア集合体の創製

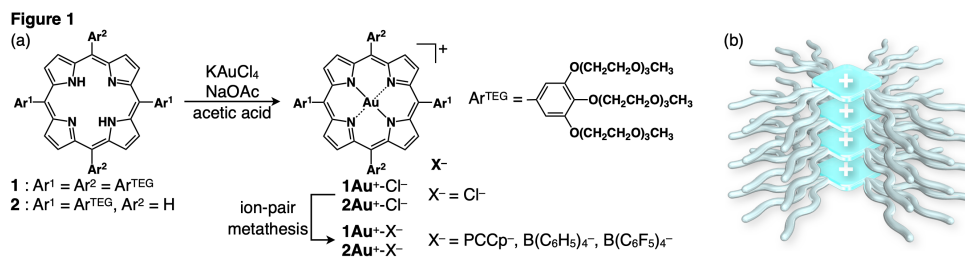
(立命館大生命科学) 前田 大光・〇丸山 優斗・田中 宏樹・羽毛田 洋平

Ion-Pairing Assemblies Based on Amphiphilic Porphyrin Au^{III}-Complexes (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) Hiromitsu Maeda, 〇 Yuto Maruyama, Hiroki Tanaka, Yohei Haketa

Porphyrin Au^{III} complexes as charged π -electronic systems have shown dimension-controlled assemblies depending on the geometries and electronic states of counteranions. In this study, porphyrin Au^{III} complexes with amphiphilic substituents at appropriate *meso*-positions were synthesized, and ion-pair metathesis afforded the ion pairs with pentacyanocyclopentadienide (PCCp⁻), B(C₆H₅)₄⁻, and B(C₆F₅)₄⁻. Assembled structures in aqueous solutions were revealed by various analyses such as UV/vis absorption spectra, exhibiting the assembling modes according to counteranions.

Keywords : charged π -electronic systems; porphyrin Au^{III} complexes; amphiphilic assemblies; ion pairs

π 電子系カチオンであるポルフィリン Au^{III} 錯体は対アニオンの形状や電子状態に依存した次元制御型集合体を形成する。¹⁾ 脂溶性置換基を導入したポルフィリン Au^{III} 錯体はペンタシアノシクロペンタジエニド (PCCp⁻) と電荷積層型集合体からなる超分子ゲルや液晶中間相を形成した。²⁾ 本研究では両親媒性置換基を導入したポルフィリン Au^{III} 錯体を合成し、水溶液中における荷電 π 電子系の集合化と対アニオンによる制御を試みた。実際にトリエチレングリコール (TEG) 鎖を導入した芳香環を 4 箇所のメゾ位に導入したポルフィリン **1** を合成し、KAuCl₄ で処理することで Au^{III} 錯体イオンペア **1Au⁺-Cl⁻** を得た。さらに、**1Au⁺-Cl⁻** からイオンペアメタセシスによりイオンペア **1Au⁺-X⁻** (X⁻ = PCCp⁻, B(C₆H₅)₄⁻, B(C₆F₅)₄⁻) を合成した (Figure 1a)。UV/vis 吸収スペクトルから、水溶液中において **1Au⁺-PCCp⁻** は電荷積層型構造、**1Au⁺-Cl⁻** および **1Au⁺-B(C₆F₅)₄⁻** は π 電子系カチオンの積層構造 (Figure 1b) を形成することが示唆された。また、バルク状態における規則配列構造も放射光 XRD によって観察された。一方、両親媒性置換基 2 置換型 **2Au⁺** も合成し、集合化挙動を検証した。



1) Review: Yamasumi, K.; Maeda, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 2252.

2) Haketa, Y.; Bando, Y.; Sasano, Y.; Tanaka, H.; Yasuda, N.; Hisaki, I.; Maeda, H. *iScience* **2019**, *14*, 241.