日本化学会 第105春季年会 (2025)

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化

（立命館大生命科学）○畑 知里・丸山 優斗・前田 大光

Ion-Pairing Assemblies Based on Amphiphilic Porphyrin Au^{III} Complexes

(*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○ Chisato Hata, Yuto Maruyama, Hiromitsu Maeda

Porphyrin Au^{III} complexes as π-electronic cations exhibit assembly behaviors depending on the geometries and electronic states of counteranions. In this study, hydrophilic and lipophilic units were appropriately introduced into porphyrin Au^{III} complexes to provide assembly structures formed by modulating interactions. Ion pairs consisting of the amphiphilic porphyrin Au^{III} complex with TEG chains as hydrophilic groups at three *meso*-positions of the porphyrin core were synthesized. The Cl^- ion pair constructed a Col_h phase with stacked π-electronic cations, whereas the $PCCp^-$ ion pair formed a charge-by-charge-based Col_r phase. These results suggest that the ordered structures with the assembly modes depending on the counteranions are formed through ${}^{i}\pi$–${}^{i}\pi$ interactions.

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

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集合化形態を示す。[1] 最近、メゾ位 4 箇所に親水性基を導入した両親媒性ポルフィリン Au^{III} 錯体がリオトロピック液晶性を示し、周辺置換基に対する水和が重要であることを明らかにした。[2] 本研究では、周辺置換基の種類や数の変調によるイオンペア集合体の構造制御およびそれに伴う液晶中間相の発現を期待し、ポルフィリン Au^{III} 錯体に親水性や脂溶性部位を適切に導入した分子を設計した。実際に、メゾ位 3 箇所に親水性基置換芳香環を導入したポルフィリン Au^{III} 錯体イオンペア **1Au**$^+$-X^-および残りの 1 箇所に脂溶性基置換芳香環を導入した **2Au**$^+$-X^-を合成した（Fig. 1）。**1Au**$^+$-Cl^-では、**1Au**$^+$が積層した Col_h 相の形成を確認した（Fig. 2a）。一方、イオンペアメタセシスによって得られた **1Au**$^+$-$PCCp^-$では、無置換のメゾ位が対面した 2 量体を基盤とした電荷積層型 Col_r 相が形成された（Fig. 2b）。これらの結果から ${}^{i}\pi$–${}^{i}\pi$ 相互作用を駆動力とした規則配列および対アニオンに依存した集合化形態が示された。

Fig. 1

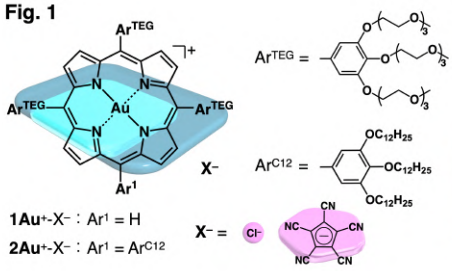
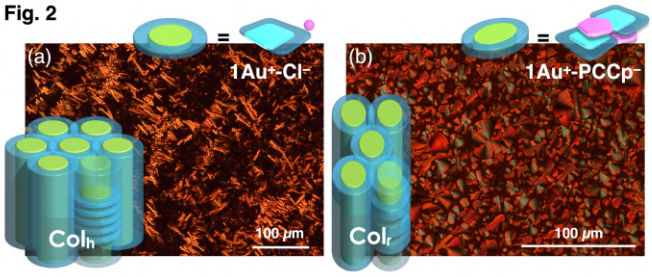


Fig. 2



1) Haketa, Y.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 7170.
2) Maruyama, Y.; Harano, K; Kanai, H.; Ishida, Y.; Tanaka, H.; Sugiura, S.; Maeda, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202415135.

© The Chemical Society of Japan