

脱プロトン化によって形成された π 電子系アニオンを基盤とした π 電子系イオンペア集合化

(立命館大生命科学) ○麓 信比呂・前田 大光

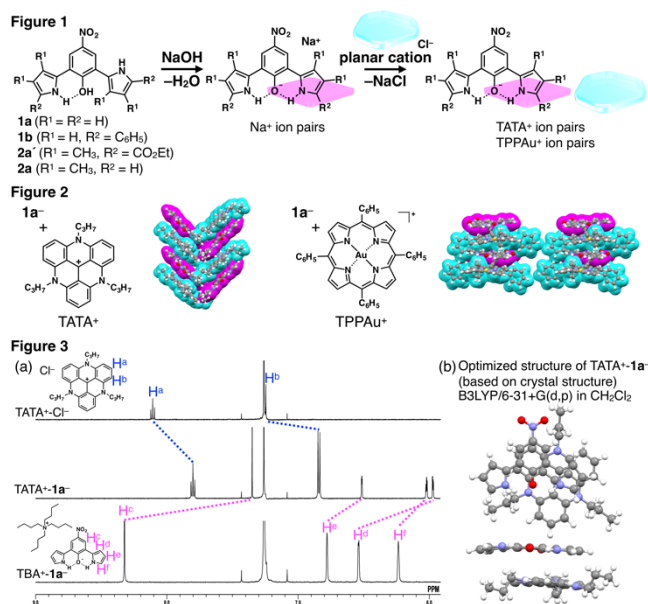
π -Electronic Ion-Pairing Assemblies of π -Electronic Anions Formed upon Deprotonation
(College of Life Sciences, Ritsumeikan University) ○Nobuhiro Fumoto, Hiromitsu Maeda

Deprotonation of an acid unit of the appropriate π -electronic molecules, such as dipyrrolylphenols (DPPh), enables the formation of π -electronic anions with intramolecular hydrogen bonding and resulting dimension-controlled assemblies. In this study, DPPh derivatives were synthesized, and ion pairs with various cations were prepared via deprotonation and ion metathesis, resulting in the formation of charge-by-charge assemblies in the crystal states.

Keywords : π -electronic ions; ion pair metathesis; ion-pairing assemblies; intramolecular hydrogen bonding

電子機能性を有する π 電子系アニオンを設計・合成することで、対カチオンとの組み合わせによる多様な次元制御型集合体の創製が可能である。¹⁾ 酸ユニットを導入した π 電子系であるジピロリルニトロフェノール (DPPh) は脱プロトン化と分子内水素結合により π 電子系アニオンを形成し、立体型対カチオンとのイオンペア集合体の構築が可能である。²⁾ 本研究では、集合体の電子機能性の変調を目的として、 π 電子系アニオンへの電子供与性置換基の導入および π 電子系カチオンとのイオンペア集合化を検討した。

DPPh を NaOH で処理することで Na^+ 塩を調製し、 π 電子系カチオン (TATA^+ , TPPAu^+) の Cl^- 塩とのイオンメタセシスにより π 電子系イオンペアの形成に成功した (Figure 1)。単結晶 X 線構造解析によって π 電子系イオンペアは電荷積層型集合体の形成を明らかにした (Figure 2)。さらに、 ^1H NMR において π 電子系イオンペアは TBA^+ とのイオンペアと比較して高磁場シフトが観測されたことから、溶液中でカチオンとアニオンが積層した構造を形成することが示唆された (Figure 3)。³⁾



1) Haketa, Y.; Urakawa, K.; Maeda, H. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2020**, 5, 757.

2) a) Maeda, H.; Fukui, A.; Yamakado, R.; Yasuda, N. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 17572; b) Maeda, H.; Takeda, Y.; Haketa, Y.; Morimoto, Y.; Yasuda, N. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 8910.

3) Fumoto, N.; Haketa, Y.; Tanaka, H.; Yasuda, N.; Maeda, H. to be submitted.