

ヒュスゲン環化付加によるアニオン応答性 π 電子系の合成とイオンペア集合化

(立命館大生命科学) ○西村 忠紘・羽毛田 洋平・前田 大光

Ion-Pairing Assemblies of Anion-Responsive π -Electronic Systems Synthesized by Huisgen Cycloaddition (College of Life Sciences, Ritsumeikan University) ○Tadahiro Nishimura, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda

The click reaction for an ethynyl-substituted derivative of dipyrrolyldiketone BF₂ complex as anion-responsive π -electronic molecule (receptor) was found effective for the introduction of various substituents via triazole moiety. The triazole-modified derivatives showed the formation of [1+1]-type anion complexes with supportive interactions of the polarized triazole-CH. Triazole-modified derivatives provided various ion-pairing assemblies in the anion complex forms by the combination with counteranions.

Keywords : anion-responsive π -electronic molecules; pyrrole derivatives; click reaction; ion-pairing assemblies

アニオン応答性 π 電子系であるジピロリルジケトンホウ素錯体（レセプター）は平面状レセプター-アニオン会合体を形成し、対カチオンとの組み合わせによって多様なイオンペア集合体を形成する。¹⁾ 本研究では、レセプターのクリック反応によって誘導体を合成し、そのアニオン会合およびイオンペア集合化を検討した。²⁾ アジド化合物のヒュスゲン環化付加反応により、トリアゾール環を介してさまざまな置換基を導入した誘導体 **2a,b** および **3a-d** を 6.8–57% の収率で合成した (Figure 1)。トリアゾール誘導体は CH₂Cl₂ 中でアニオンと[1+1]型会合体を形成し、ピロール NH、架橋部 CH およびトリアゾール CH が水素結合部位としてはたらくことを ¹H NMR から明らかにした。また、アニオン会合能を UV/vis 吸収スペクトルにより評価し、導入した置換基に依存した会合定数を示すことを明らかにした。結晶中において、レセプターアニオン会合体 **2a**·Cl⁻ は、さまざまなカチオンとイオンペア集合体を形成し (Figure 2)、 π 電子系カチオンとの集合体において静電力と分散力が安定化におもに寄与することを EDA（エネルギー分割解析）によって明らかにした。³⁾

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

2) Yamakado, R.; Sakurai, T.; Matsuda, W.; Seki, S.; Yasuda, N.; Akine, S.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 626.

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