

非平面構造を誘起するアニオン応答性 π 電子系の合成

(立命館大生命科学) ○釘崎 梨央・羽毛田 洋平・前田 大光

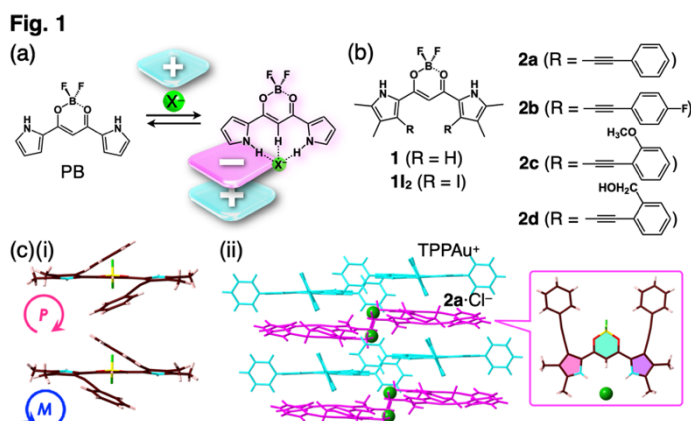
Synthesis of Anion-Responsive π -Electronic Molecules with Nonplanar Structures (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Rio Kugizaki, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda

Dipyrrolyldiketone BF_2 complexes as acyclic anion-responsive π -electronic molecules (receptors) bind anion through hydrogen bonding with the inversion of pyrrole rings. The receptors with π -electronic substituents at the appropriate positions show the changes in structures and electronic states by anion complexation and form ion-pairing assemblies. In this study, π -conjugated units were introduced to the pyrrole 3-positions, showing nonplanar structures by overlapping of the terminal aryl moieties. Furthermore, single-crystal X-ray analysis of the ion pairs comprising the receptor–anion complexes and π -electronic cations revealed the changes in molecular structures by anion binding and the formation of charge-by-charge stacking assemblies.

Keywords : π -electronic systems; pyrrole derivatives; anion binding; ion-pairs; nonplanar

アニオンレセプターであるジピロリルジケトンホウ素錯体 (PB) はピロール反転をともなってアニオン会合し、会合体は疑似的な π 電子系アニオンとして共存する対カチオンとイオンペア集合体を形成する (Fig. 1a)。¹⁾ PB の周辺にはさまざまな置換基の導入が可能であり、ア

ニオン会合前後の分子構造の変化に依存した集合化形態や電子・光物性の変調を明らかにしている。²⁾ 本研究では新たにピロール 3 位のみに π 電子系置換基を導入した誘導体 **2a–d** を合成した (Fig. 1b)。結晶構造や理論計算によって **2a** は末端のフェニル部位が重なることで非平面構造をとり、結晶中において *P* および *M* 巻きを含むラセミ体であることがわかった (Fig. 1c(i))。 **2a** の Cl^- (TBA 塩) の添加による UV/vis 吸収スペクトルおよび ^1H NMR 化学シフトの変化からピロール環反転を伴うアニオン会合挙動を明らかにした。さらに、単結晶 X 線構造解析から会合体 **2a**· Cl^- と π 電子系カチオンであるポルフィリン Au^{III} 錯体 (TPPAu^+) は交互に積層した電荷積層型集合体を形成した (Fig. 1c(ii))。 ³⁾



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

2) a) Watanabe, Y.; Haketa, Y.; Nakamura, K.; Kaname, S.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 676. b) Kita, H.; Yamakado, R.; Fukuuchi, R.; Konishi, T.; Kamada, K.; Haketa, Y.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 3404.

3) Kugizaki, R.; Haketa, Y.; Maeda, H. manuscript in preparation.