

金属錯化によるらせん状荷電 π 電子系の合成

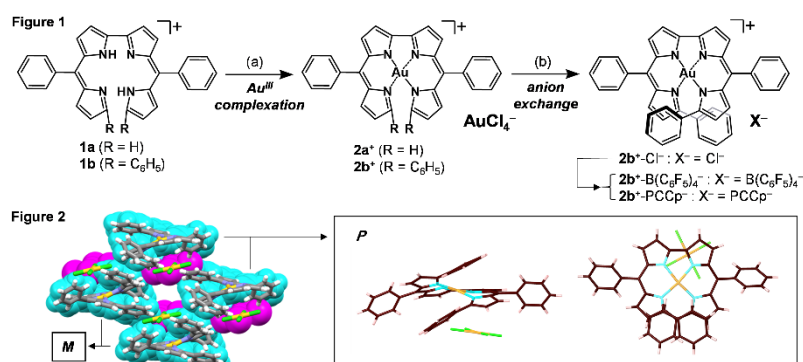
(立命館大生命科学) 前田 大光・○橋本 遥加・羽毛田 洋平

Synthesis of Helical Charged π -Electronic Systems via Metal Coordination (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) Hiromitsu Maeda, ○Haruka Hashimoto, Yohei Haketa

Appropriately designed charged π -electronic systems can form ion-pairing assemblies based on ordered arrangement of charged components. Valence mismatch of the metal ion and ligand affords charged π -electronic systems. In this study, helical charged π -electronic systems were synthesized via metal coordination of appropriately designed π -electronic ligand. α -Phenyl-substituted bidipyrin afforded Au^{III} complex, a stable π -electronic cation, as an ion pair with AuCl_4^- . Single-crystal X-ray analysis of the AuCl_4^- ion pair revealed the helical structure of the Au^{III} complex. Furthermore, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ and PCCp^- ion pairs were obtained by ion-pair metathesis with $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ and NaPCCp , respectively, for the Cl^- ion pair, which was prepared by the treatment of the AuCl_4^- ion pair with ion-exchange resin.

Keywords : charged π -electronic systems; bidipyrin; helical structures

荷電 π 電子系は構成する電荷種の形状や電子状態に依存した規則配列構造からなるイオンペア集合体形成する。金属イオンの荷電を補償しないことで荷電 π 電子系の形成が可能であり、らせん状金属錯体を与えるビジピリンは-2 価 4 座配位子として利用できる。¹⁾ 本研究では、ビジピリン Au^{III} 錯体の合成およびイオンペア集合化を試みた。無置換型ビジピリン **1a** の Au^{III} 錯体 **2a**⁺の安定性をふまえ、 α フェニル置換 **1b** が Au^{III} 錯体の形成²⁾に有効であることを見出し、実際にイオンペア **2b**⁺- AuCl_4^- を得た (Figure 1a)。単結晶 X 線構造解析から、らせん状 π 電子系カチオンがエナントオマーとして共存したイオンペア集合化を明らかにした (Figure 2)。**2b**⁺- AuCl_4^- はイオン交換樹脂を用いて **2b**⁺- Cl^- へと変換し (Figure 1b)、さらに $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ および NaPCCp (PCCp^- : ペンタシアノシクロペンタジエニド) とのイオンペアメタセシスによってそれぞれ **2b**⁺- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, **2b**⁺- PCCp^- を生成することが確認された。³⁾



子系の形成が可能であり、らせん状金属錯体を与えるビジピリンは-2 価 4 座配位子として利用できる。¹⁾ 本研究では、ビジピリン Au^{III} 錯体の合成およびイオンペア集合化を試みた。無置換型ビジピリン **1a** の Au^{III} 錯体 **2a**⁺の安定性をふまえ、 α フェニル置換 **1b** が Au^{III} 錯体の形成²⁾に有効であることを見出し、実際にイオンペア **2b**⁺- AuCl_4^- を得た (Figure 1a)。単結晶 X 線構造解析から、らせん状 π 電子系カチオンがエナントオマーとして共存したイオンペア集合化を明らかにした (Figure 2)。**2b**⁺- AuCl_4^- はイオン交換樹脂を用いて **2b**⁺- Cl^- へと変換し (Figure 1b)、さらに $\text{LiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ および NaPCCp (PCCp^- : ペンタシアノシクロペンタジエニド) とのイオンペアメタセシスによってそれぞれ **2b**⁺- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, **2b**⁺- PCCp^- を生成することが確認された。³⁾

1)(a) Maeda, H.; Nishimura, T.; Akuta, R.; Takaishi, K.; Uchiyama, M.; Muranaka, A. *Chem. Sci.* **2013**, 4, 1204, (b) Maeda, H.; Nishimura, T.; Tsujii, A.; Takaishi, K.; Uchiyama, M.; Muranaka, A. *Chem. Lett.* **2014**, 43, 1078.

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

3) Maeda, H.; Hashimoto, H. manuscript in preparation.