

分子内相互作用により安定化した π 電子系アニオンの周辺修飾

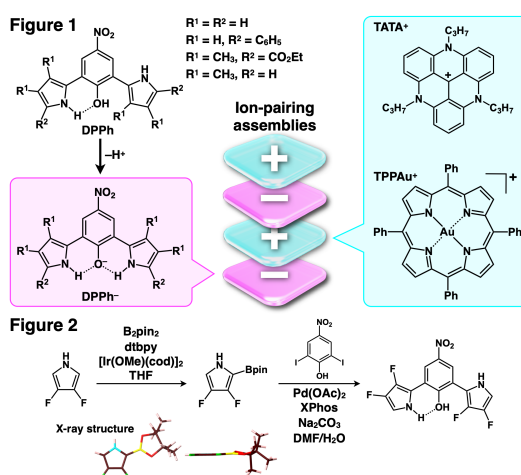
(立命館大生命科学) 前田 大光・○横山 未結・羽毛田 洋平

Modifications of π -Electronic Anions Stabilized by Intramolecular Interactions (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) Hiromitsu Maeda, ○Miyu Yokoyama, Yohei Haketa

Deprotonation of an acid unit of the appropriate π -electronic molecules, such as dipyrrolylphenols, enables the formation of π -electronic anions with intramolecular hydrogen bonding and resulting dimension-controlled assemblies. In this study, modifications of the π -electronic anions were conducted to control the electronic and optical properties as well as assembling behaviors. For the stable π -electronic anions, the introduction of β -fluorine pyrrole units was attempted, resulting in the synthesis of the desired species. The easily deprotonating property and difficult purification have driven us to introduce other π -electronic systems to the anion precursors.

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

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、 π 電子系を含む対カチオンとのイオンペア集合体を構築する (Figure 1)。²⁾ 本研究では、 π 電子系アニオンの電子状態の変調を目的として、機能性ピロールユニットを導入した DPPh の合成を検討した。安



定なアニオンを与えると予想される β -F 置換体の合成を試み (Figure 2)、前駆体である β -F ピロール α 位のホウ素化に成功し、単結晶 X 線構造解析により構造を明らかにした。さらにジヨードニトロフェノールとの鈴木-宮浦カップリングにより目的物の生成が質量分析において示唆されたが、脱プロトン化が容易に起こるため精製が困難であった。そのため、電子状態の制御を念頭におき、 π 電子系アニオン前駆体に対して新たな π ユニットの導入を検討した。

1) Reviews: (a) Haketa, Y.; Urakawa, K.; Maeda, H. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2020**, 5, 757. (b) Yamasumi, K.; Maeda, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 2252.

2) (a) Maeda, H.; Takeda, Y.; Haketa, Y.; Morimoto, Y.; Yasuda, N. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 8910. (b) Fumoto, N.; Haketa, Y.; Tanaka, H.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Org. Lett.* **2021**, 23, 2397.