

アニオン会合部位を有する直交型 π 電子系カチオンのイオンペア集合化

(立命館大生命科学) ○井上 朋香・羽毛田 洋平・前田 大光

Ion-Pairing Assembly of Anion-Responsive Orthogonally Arranged π -Electronic Cations

(College of Life Sciences, Ritsumeikan University) ○Tomoka Inoue, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda

Dipyrrolyldiketone boron complexes show anion-responsive behavior through hydrogen bonding with pyrrole NH and bridged CH. Thus far, dipyrrolyldiketone arenediol boron complexes have been prepared for ion-pairing assemblies in the crystal state. In this study, dipyrrolyldiketone hydroxyphenalenone boron complexes as anion-responsive orthogonally arranged π -electronic cations were synthesized. Ion-pairing assemblies with various counteranions were formed in the crystal state and liquid crystal mesophases.

Keywords : *orthogonally arranged π -electronic systems; ion-pairing assemblies; anion binding; phenalenone*

荷電 π 電子系にはたらく静電力や分散力がおもに寄与する $i\pi-i\pi$ 相互作用を用いることで、さまざまな集合体を形成する。

1) このとき、構成

ユニットである電荷種の構造や電子状態の制御は重要な課題となる。アニオン応答性直交型 π 電子系として π 電子系ジオールをホウ素部位に導入したジピロリルジケトンホウ素錯体のアニオン会合体は、共存する π 電子系カチオンと積層したイオンペア集合体を形成する。²⁾ 本研究では直交配置する π 電子系への電荷付与を検討し、フェナレニルカチオンの導入を行った。ジピロリルジケトンを BCl_3 存在下 9-ヒドロキシフェナレノンで処理し、ヒドロキシフェナレノンホウ素錯体 **1a,b**⁺-Cl⁻を得た (Figure 1a)。さらに、イオンペアメタセシスによって BF_4^- , PF_6^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$, PCCp^- とのイオンペアへと変換した。 CH_2Cl_2 中における **1b**⁺-Cl⁻ の UV/vis 吸収スペクトルから、ピロール環反転した Cl⁻ 会合体を形成することが示唆された。一方、**1b**⁺-Cl⁻ の単結晶 X 線構造解析においてもピロール環反転によってアニオン会合し、Cl⁻ 会合部位とフェナレニルカチオンが 3.22/3.30 Å で積層した集合体を形成することを見出した (Figure 1b)。さらに、脂溶性置換基を導入した誘導体では対アニオンに依存した液晶中間相を示すことが示唆された。

1) Haketa, Y.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 7170.

2) Koda, N.; Haketa, Y.; Yokoyama, M.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Org. Lett.* **2023**, 25, 1120.

