

アニオン応答性直交型 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

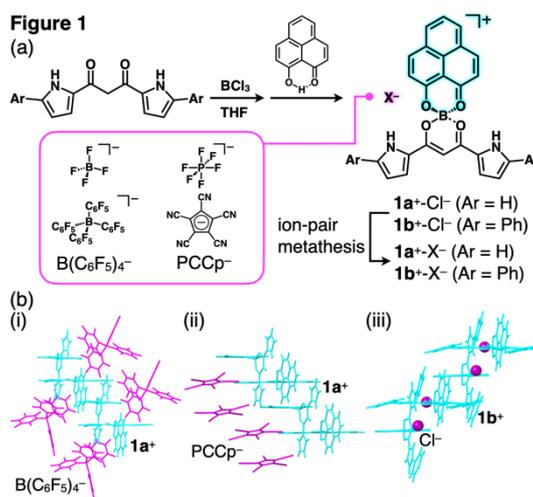
Geometries and electronic states of charged π -electronic systems are important for constructing various ion-pairing assemblies. Dipyrrolyldiketone aryldiol boron complexes show orthogonally arranged π -electronic systems, which can form various ion-pairing assemblies with π -electronic cations. In this study, dipyrrolyldiketone hydroxyphenalenone boron complexes as anion-responsive orthogonally arranged π -electronic cations were synthesized to form solid-state ion-pairing assemblies in combination with counteranions. Furthermore, electrochemical properties modulated by anion binding were observed.

Keywords : ion-pairing assemblies; π -electronic systems; phenalenone; anion binding; ion-pair metathesis

荷電 π 電子系の形状や電子状態はイオンペア集合化の制御において重要である。

1) 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はアニオン会合によって疑似的な π 電子系アニオンとなり、さまざまなイオンペア集合体を形成する。とくに、ホウ素部位に π 電子系ジオールを導入することで直交型 π 電子系となり、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、ホウ素部位にヒドロキシフェナレノンを導入することで、アニオン会合能を有する直交型 π 電子系カチオンを合成した。BCl₃ 存在下、ジピロリルジケトンと 9-ヒドロキシフェナレノンを反応させ、ヒドロキシフェナレノンホウ素錯体 **1a⁺/b⁺-Cl** を得たのち、イオンペアメタセシスによって対アニオンを交換して **1a⁺/b⁺-X⁻** (X⁻ = BF₄⁻, PF₆⁻, B(C₆F₅)₄⁻, PCCp⁻) を調製した (Figure 1a)。

¹H NMR および UV/vis 吸収スペクトルから、**1a⁺/b⁺-Cl** はピロール環が反転した Cl 会合体を形成するのに対し、他の嵩高い対アニオンでは非会合状態であることが示唆された。さらに、結晶状態においても同様に対アニオンに起因した会合状態で積層した (Figure 1b)。とくに、**1b⁺-Cl** は Cl 会合し、会合部位とフェナレニルカチオンが積層して集合化することを見出した。



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.