

動的構造変化を示すアニオン応答性 π 電子系のオリゴマー化

(立命館大生命科学) ○川合 陽太・羽毛田 洋平・前田 大光

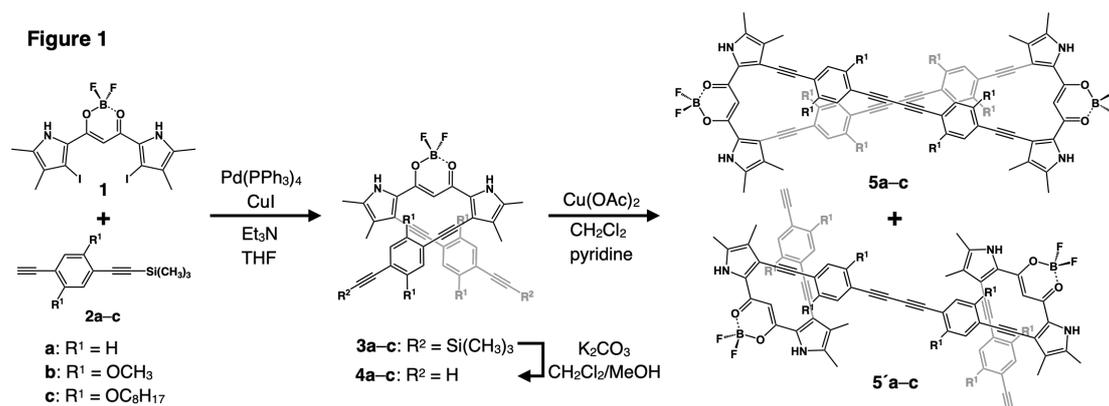
Oligomerization of Anion-Responsive π -Electronic Systems That Exhibit Dynamic Conformation Changes (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Yota Kawai, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda

Dipyrrolyldiketone boron complexes exhibit dynamic anion-binding behavior with pyrrole ring inversion to be converted to pseudo- π -electronic anions. In combination with π -electronic cations, the pseudo- π -electronic anions form charge-by-charge ion-pairing assemblies. In this study, non-planar dipyrrolyldiketone boron complexes with ethynylphenylethynyl groups as reaction sites were synthesized to prepare cyclic and acyclic oligomers by coupling reactions.

Keywords : anion-responsive π -electronic systems; anion binding; pyrrole inversion; non-planar molecules; π -conjugated oligomers

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ピロール環反転を伴うアニオン会合挙動を示し、疑似的な π 電子系アニオンとなる。¹⁾ 適切な周辺修飾をすることでアニオン会合による動的構造変化を誘起し、 π 電子系カチオンとのイオンペア集合体を形成することを明らかにした。²⁾ 本研究では、反応部位としてエチニル基を末端に導入した非平面型ジピロリルジケトンホウ素錯体を合成し、ホモカップリングによる環状および非環状型オリゴマーの合成を検証した。ジピロリルジケトンホウ素錯体ジヨード体 **1** とシリル保護されたエチニルフェニルエチニル側鎖ユニット **2a-c** の菌頭カップリングにより、非平面型ジピロリルジケトンホウ素錯体 **3a** を合成した (Figure 1)。**3a** の脱シリル化によって **4a** へと変換し、続くグレイサーカップリングによる末端エチニル基の連結で環状および非環状型オリゴマー (**5a** および **5'a**) の合成を試みたが、溶解性が低く単離が困難であった。そのため、側鎖芳香環にアルコキシ基を導入した誘導体 **4b,c** のカップリングによるオリゴマー化を検証した。

Figure 1



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

2) Kugizaki, R.; Haketa, Y.; Kamada, K.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2024**, 30, e202401932.