

## フェニル基を有するチオキサンチリウム塩の合成

(福岡大理<sup>1)</sup>) ○松崎遥<sup>1</sup>・長洞記嘉<sup>1</sup>

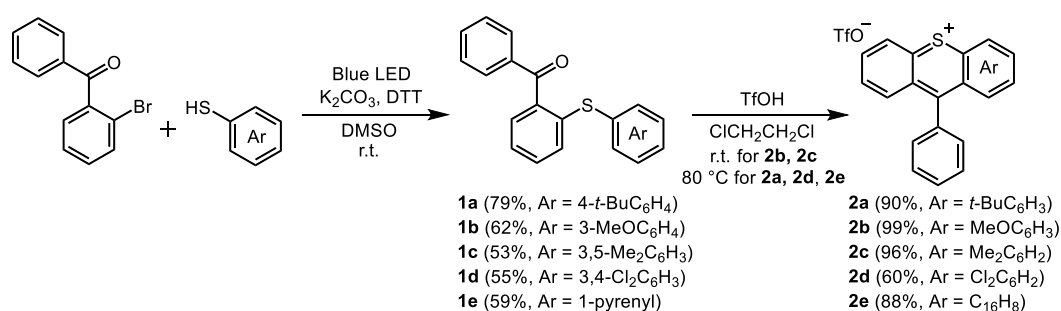
Synthesis of Thioxanthylum Salts Bearing a Phenyl Group (<sup>1</sup>*Faculty of Science, Fukuoka University*) ○Haruka Matsuzaki,<sup>1</sup> Noriyoshi Nagahora,<sup>1</sup>

We designed a synthetic route to thioxanthylum salts bearing a phenyl group via Lewis or Brønsted acid-promoted cyclization reaction of diarylthioether precursors. We found that this cyclization reaction tolerates a variety of diarylthioether precursors bearing electron-donating or electron-withdrawing substituents as well as  $\pi$ -extended aromatic hydrocarbons. The experimental and theoretical examination of electronic structures of their thioxanthylum scaffolds were also described.

**Keywords :** Thioether; Thioxanthylum salt; Intramolecular cyclization; UV-vis absorption spectroscopy

キサンチリウム誘導体は光増感剤やフォトレドックス触媒などとして用いられており、汎用性の高い合成法も確立されている。一方、チオキサンチリウム塩類の汎用的かつ簡便な合成法は報告されていない。そこで本研究では前駆体となるジアリールチオエーテルを光カップリング反応によって合成し、それらの分子内環化反応によってフェニル基を有するチオキサンチリウム塩の合成を検討した。合成した化合物の電子構造に関する調査も行った。

文献<sup>1)</sup>を参考に 2-ブロモベンゾフェノンとアリールチオールを原料とし、光源に青色 LED を用いた光カップリング反応によってチオエーテル前駆体 **1a–e** の合成を行った。合成したチオエーテル前駆体 **1a–e** にブレンステッド酸としてトリフルオロメタンスルホン酸を作用させ、分子内環化反応を検討した。反応終了後、再沈殿操作によって単離精製を行い、新規なチオキサンチリウム塩 **2a–e** を収率 60 から 99%で得ることに成功した。



合成したフェニルを有するチオキサンチリウム塩 **2a–e** の電子構造を明らかにするため、紫外可視吸収スペクトルの測定を行った。530 から 760 nm 付近に極大吸収が観測され、これらはチオキサンチリウム骨格の $\pi$ - $\pi^*$ 電子遷移に由来することが分子軌道計算から示唆された。

1) B. Liu, C.-H. Lim, G. M. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13616–13619.