

## アントラキノ骨格と 2-(2-チエニル)-1,3-ベンゾジチオリウム部位からなる酸化還元応答性ホストの合成と性質

(信州大理) ○押野 友和・前田 凌佑・太田 哲

Synthesis and Properties of a Redox-responsive Host Consisting of 2-(2-thienyl)-1,3-benzodithiolium and Anthraquinone Units (*Fac. Sci., Shinshu Univ.*) ○Oshino Tomokazu, Maeda Ryosuke, Akira Ohta

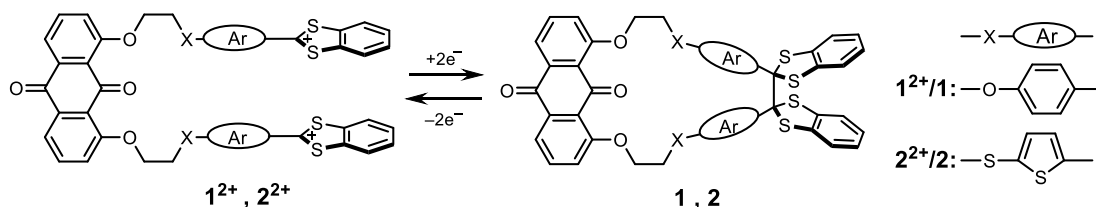
Previously, we synthesized a redox-responsive host  $1^{2+}$  having two 2-phenyl-1,3-benzodithiolium units as guest-recognition sites at the 1,8 positions of anthraquinone and revealed that it binds electron-rich guest molecules.<sup>1)</sup> In this study, we designed and synthesized  $2/2^{2+}$ , in which the phenoxy units of  $1/1^{2+}$  are replaced by a thienylthio units, and investigated the effect of the thienylthio units on the redox and complexation behaviors.

Dication  $2^{2+}$  ( $\text{BF}_4^-$ )<sub>2</sub> was synthesized from chrysazine via eight-step reactions. The cyclic voltammogram of  $2^{2+}$  showed redox waves typical 1,3-benzodithiolium units, suggesting interconversion of  $2^{2+}$  and **2**. Reduction of dication  $2^{2+}$  ( $\text{BF}_4^-$ )<sub>2</sub> with cobaltocene gave the **2**, and oxidation of neutral molecule **2** with aminium salt regenerated  $2^{2+}$  as  $\text{SbCl}_6^-$  salt. The  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $2^{2+}$  in  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$  (1:1) with electron-rich molecules such as perylene showed a significantly change in the chemical shifts of the 2-(2-thienyl)-1,3-benzodithiolium moiety, suggesting complexation. On the other hand, **2** did not show complexation.

**Keywords** : Redox-responsive Host, Molecular Recognition, 1,3-benzodithiolium, Thiophene

以前我々は、アントラキノンの 1,8 位にゲスト認識部位として 2 つの 2-フェニル-1,3-ベンゾジチオリウム部位を導入した酸化還元応答性ホスト  $1^{2+}$  を合成し、 $1^{2+}$  が電子豊富なゲスト分子を包接することを明らかにした。<sup>1)</sup> 本研究では、 $1/1^{2+}$  のフェノキシ部位をチエニルチオに変更した  $2/2^{2+}$  を設計、合成し、酸化還元挙動や錯形成挙動に及ぼすチエニルチオ部位の効果について検討した。

クリサジンから 8 段階の合成によりジカチオン  $2^{2+}$  ( $\text{BF}_4^-$ )<sub>2</sub> を得た。 $2^{2+}$  ( $\text{BF}_4^-$ )<sub>2</sub> のサイクリックボルタモグラムでは、 $2^{2+}$  の還元で生成した中性分子 **2** の酸化波が観測された。また、ジカチオン  $2^{2+}$  をコバルトセンで還元すると中性分子 **2** が得られ、これをアミニウム塩で酸化するとジカチオン  $2^{2+}$  が  $\text{SbCl}_6^-$  塩として再生した。 $2^{2+}$  ( $\text{BF}_4^-$ )<sub>2</sub> の  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$  (1:1) 溶液に、ペリレンなど電子豊富な分子を添加し  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを測定した結果、2-(2-チエニル)-1,3-ベンゾジチオリウム部位の化学シフトが顕著に変化し、錯形成が示唆された。一方、中性分子 **2** は錯形成を示さなかった。



1) 林 佑弥, 太田 哲, 日本化学会第 101 春季年会, 2021, P03-2am-38