

## 2-フェニル-1,3-ベンゾジチオリウム骨格を分子認識部位とするホストの合成と錯形成挙動

(信州大理<sup>1</sup>) ○林 佑弥<sup>1</sup>・太田 哲<sup>1</sup>

Synthesis and Complexation Properties of a Host Having 2-Phenyl-1,3-benzodithiolium Units as Molecular Recognition Sites. (<sup>1</sup>*Shinshu University*) ○Yuya Hayashi<sup>1</sup>, Akira Ohta<sup>1</sup>

To clarify the molecular recognition ability of 2-phenyl-1,3-benzodithiolium cation, we have designed and synthesized a host molecule **1**<sup>2+</sup> having these units at the 1,8 positions of anthraquinone skeleton. Host **1**<sup>2+</sup> is expected to bind electron-rich guests. <sup>1</sup>H NMR signals of host **1**<sup>2+</sup> in CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>CN (1:1) changed upon addition of alkoxy- or alkylthio-substituted anthracene derivatives, perylene, or dibenzoTTF, indicating complexation between them. Complex formation constant of host **1**<sup>2+</sup> with 1,4,5,8-tetrabutoxyanthracene was estimated to be  $3.3 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$  by <sup>1</sup>H NMR titration. Cyclic voltammetry suggested that host **1**<sup>2+</sup> undergoes an intramolecular cyclization at the 2-positions of 1,3-dithiole rings upon reduction.

**Keywords:** 2-phenyl-1,3-benzodithiolium; molecular recognition; host-guest; anthraquinone; electron-rich guests

2-フェニル-1,3-ベンゾジチオリウムカチオンの分子認識能を明らかにする目的で、この骨格をアントラキノンの1,8位に導入したホスト **1**<sup>2+</sup> を設計した。このホストは電子豊富なゲスト分子を包接することが期待される。

1,8-ジヒドロキシアントラキノンを出発原料として、5段階の反応でホスト **1**<sup>2+</sup> の BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 塩を合成した。CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>CN (1:1) 中、ホスト **1**<sup>2+</sup> の <sup>1</sup>H NMR スペクトルはアルコキシまたはアルキルチオ置換アントラセン誘導体、ペリレン、ジベンゾ TTF の添加によって変化し、特に 2-フェニル-1,3-ベンゾジチオリウム部位における変化が顕著であった。このことから、ホスト **1**<sup>2+</sup> のカチオン部で錯形成が起こることが示唆された。<sup>1</sup>H NMR 滴定の結果、1,4,5,8-テトラブトキシアントラセンとの錯形成定数は  $3.3 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$  と見積もられた。また、ホスト **1**<sup>2+</sup> のサイクリックボルタモグラムは、還元によって1,3-ジチオール環の2位の間で分子内環化が起こることを示唆した。

