

2-フェニル-1,3-ベンゾジチオリウムおよびジヒドロアントラセン骨格からなる酸化還元応答性ホストの合成と性質

(信州大理) ○酒井 勇希・太田 哲

Synthesis and Properties of a Redox-responsive Host Consisting of 2-phenyl-1,3-benzodithiolium and Dihydroanthracene Units (*Fac. Sci., Shinshu Univ.*) ○Yuki Sakai, Akira Ohta

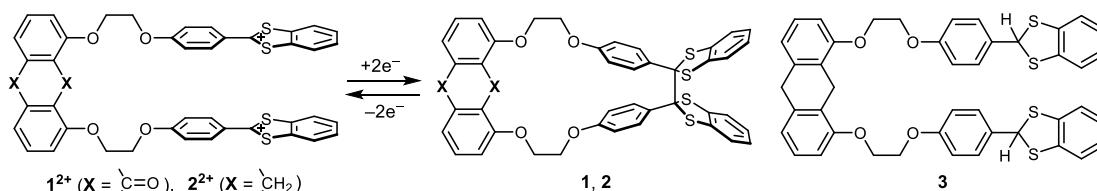
Previously, we synthesized a redox-responsive host 1^{2+} bearing two 2-phenyl-1,3-benzodithiolium units as guest-recognition sites at the 1,8 positions of anthraquinone and revealed that it binds electron-rich guest molecules.¹⁾ In this study, we designed a related host 2^{2+} possessing a dihydroanthracene unit and investigated the synthesis and properties. Although the corresponding neutral compound **1** could not be isolated in chemical reduction of 1^{2+} owing to the undesirable reduction of the anthraquinone moiety, **2** is expected to be obtained by reduction of 2^{2+} .

Dication $2^{2+}(\text{SbCl}_6^-)_2$ was synthesized by oxidation of compound **3** which was prepared from chrysazin via five-step reactions. The ^1H NMR spectrum of 2^{2+} in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_3$ (1:1) was significantly changed upon addition of perylene, suggesting the complexation between them. Reduction of the dication 2^{2+} with zinc gave a product presumed to be **2**.

Keywords : Redox-responsive Host, Molecular Recognition, 2-Phenyl-1,3-benzodithiolium, Dihydroanthracene

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骨格を導入した酸化還元応答性ホスト 1^{2+} を合成し、これ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¹⁾。本研究ではジヒドロアントラセン骨格を有するホスト 2^{2+} を設計し、その合成と性質について検討した。ジカチオン 1^{2+} の化学還元ではアントラキノンの還元により中性分子 **1** は得られなかったが、ジカチオン 2^{2+} の場合は中性分子 **2** が得られると期待される。

クリサジンから 5 段階の反応で合成した化合物 **3** をアミニウム塩で酸化してジカチオン $2^{2+}(\text{SbCl}_6^-)_2$ を得た。 $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CDCl}_3$ (1:1) 中、ジカチオン 2^{2+} にペリレンを添加して ^1H NMR スペクトルを測定したところ、2-フェニル-1,3-ベンゾジチオリウム骨格の化学シフトが顕著に変化し、ジカチオン 2^{2+} とペリレンとの錯形成が示唆された。また、ジカチオン 2^{2+} を亜鉛で還元すると中性分子 **2** の生成が示唆された。



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