

配位性官能基を有する 2,5-ジアリールチオフェン類の電解酸化およびレドックス挙動

(横浜国立大¹・JST さきがけ²) ○鄭 樹基¹・信田尚毅^{1,2}・跡部真人¹

Electrooxidation and redox behavior of 2,5-diarylthiophenes bearing coordinating groups
(¹Yokohama National University, ²JST PRESTO) ○Su-Gi Chong,¹ Naoki Shida,^{1,2} Mahito Ato¹

Thiophenes are known as an electron-enriched hetero-aromatic ring and widely used as substrates for electrosynthesis, such as electrochemical polythiophene synthesis. Recently, our laboratory found that two-electron oxidation of thiophenes is induced as the coordinating ability of anions of supporting electrolytes increase. Based on such background, we newly designed and synthesized thiophenes bearing coordinating groups. The cyclic voltammograms of them showed two-electron oxidation peaks and return peaks appeared about 1 V away from the oxidation peaks. Electrochemical oxidation of them gave not hypervalent sulfur(IV) species with bond formation between sulfur and oxygen atom at apical positions, but spiro compounds accompanying a dearomatization of thiophene ring. In addition, the spiro compound was treated with TfOH to detect the corresponding thiophenium salt quantitatively in ¹H NMR analysis.

Keywords : *Electrosynthesis, Redox Chemistry*

チオフェン類は電子豊富ヘテロ芳香環として知られ、ポリチオフェンの電解重合など、電解合成における基質としても広く用いられる。当研究室ではチオフェン類の電解酸化にて、支持塩由来アニオンの硫黄中心への配位性が増大するにつれて 2 電子酸化が誘起されることを見出だしている。以上の背景のもと、新たに分子内に配位基を有したチオフェン類を設計・合成した。CV 測定では一波 2 電子の酸化波に対し、戻りの還元波が約 1 V ほど離れた電位に観測された。実際の電解酸化では、アピカル位で硫黄中心と酸素原子が結合した超原子価硫黄(IV)ではなく、チオフェン環の脱芳香族化を伴ったスピロ体が得られている。さらに、スピロ体に対して TfOH を作用させると、対応するチオフェニウム塩の定量的な発生が NMR で確認された。

