論文特集「ヘテロ原子の有機化学」

(日本化学会誌, 1987, (7), p.1328~1331)

© 1987 The Chemical Society of Japan

テトラキス(アルキルチオ)チエノ[3,4-*c*]

チオフェンの合成と性質

(1986年11月4日受理)

米田茂夫*・坪内 彰・尾崎研治

Hypervalent な硫黄原子を含むチエノ[3,4-*c*]チオフェンは理論上不安定と見なされているが、ビス(アルキルチオ)シクロプロペンチオンの二量化反応によって得たテトラキス(アルキルチオ)チエノ[3,4-*c*]チオフェンは、熱力学的に安定であるとともに空気中の酸素に対しても予期以上の安定性を示した。これらの酸化還元電位を測定したところ TTF と同等あるいはそれ以上の電子供与性がみとめられたので、種々の電子受容体との錯体調製を試み生成した電荷移動錯体の物性をしらべた。

1 緒 言

チエノチオフェンにはつぎに示す4種の異性体が存在する。このうち、チエノ[3,4-*c*]チオフェン〔1〕は四価の硫黄原子を含む10 π 電子系であり、一つの構造式では表わせない特殊な構造をもつので nonclassical thiophene とよばれている。その特異な電子構造に対する興味から数多くの理論的あるいは分光学的研究^{1)~9)}が報告されているが、研究対象となるモデル化合物の合成例がcaぎられているため〔1〕の安定性、反応性、芳香族性などについていまだ不明な点も多い。

〔1〕

これまでに報告された〔1〕の誘導体は1,3-ジメチル置換体¹⁰⁾、1,3-ビス(メトキシカルボニル)置換体¹¹⁾および1,3,4,6-テ

トラフェニル置換体¹²⁾だけで、そのうち前二者は不安定であるため *N*-フェニルマレイミドとのシクロ付加生成物としてのみ確認されており、テトラフェニル体が単離された唯一の誘導体である。著者らは最近、2,3-ビス(アルキルチオ)シクロプロペンチオンの二量化反応によって1,3,4,6-テトラキス(アルキルチオ)チエノ[3,4-*c*]チオフェンの合成に成功した¹³⁾。これらの化合物は、熱力学的に安定であるとともに空気中の酸素に対しても十分に安定であった。サイクリックボルタンメトリー法によって酸化還元電位を測定したところ、第一および第二酸化電位とも TTF のそれよりも低い値を示したので、イソプロピルチオ体を電子供与体として種々の電子受容体との錯体調製を試みた。その結果、DDQ, TCNQ, I_2 などの電子受容体と電荷移動錯体を形成することがわかった。本論文では以上の結果を述べ、とくにチエノ[3,4-*c*]チオフェン母核に対するアルキルチオ基の置換基効果について議論を行なう。

2 結果と考察

トリブチルホスフィンの存在下ビス(*t*-ブチルチオ)シクロプロペンチオン〔2a〕を加熱かきまぜることによって、テトラキス(*t*-ブチルチオ)チエノ[3,4-*c*]チオフェン〔1a〕を40%の収率で得た。同様に、シクロプロペンチオン〔2b〕,〔2c〕,〔2d〕から対応するチエノ[3,4-*c*]チオフェン〔1b〕,〔1c〕,〔1d〕を、それぞれ67, 26 および12%の収率で得た。

12) M. P. Cava, G. E. M. Husbands, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3952(1969).

13) S. Yoneda, K. Ozaki, T. Inoue, A. Sugimoto, K. Yanagi, M. Minobe, *ibid.*, **107**, 5801(1985).

大阪府立大学工学部応用化学教室, 591 堺市百舌鳥梅町

- 1) D. T. Clark, *Tetrahedron*, **24**, 2567(1968).
- 2) M. J. S. Dewar, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1453(1970).
- 3) M. D. Glick, R. E. Cook, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **28**, 1336(1972).
- 4) M. P. Cava, M. A. Sprecker, W. R. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1817(1974).
- 5) C. Müller, A. Sohweig, M. P. Cava, M. V. Lakshminantham, *ibid.*, **98**, 7187(1976).
- 6) R. Gleiter, R. Bartetzko, G. Brähler, H. Bock, *J. Org. Chem.*, **43**, 3893(1978).
- 7) K. J. Miller, K. F. Moschner, K. T. Potts, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1705(1983).
- 8) B. M. Gimarc, *ibid.*, **105**, 1979(1983).
- 9) J. J. Ott, B. M. Gimarc, *ibid.*, **108**, 4303(1986).
- 10) M. P. Cava, N. M. Pollack, *ibid.*, **89**, 3639(1967).
- 11) M. P. Cava, N. M. Pollack, G. A. Dieterle, *ibid.*, **95**, 2558(1973).

生成物 [1a]~[1d] は、真空中あるいは窒素雰囲気下で半永久的に保存可能であることがみとめられたので、熱力学的に安定であることがわかった。この安定性は、つぎに示す多数の共鳴構造の寄与によるものとして一部理解される。分子軌道計算による検

討結果をみると、初期にはチエノ[3,4-*c*]チオフェン母核のいじりやすい不安定性や反芳香族性が強調された¹¹²⁾が、のちに共鳴エネルギーが大きいうちでは芳香族性、しかし、ほかのチエノチオフェン異性体より格段に不安定とする主張⁵¹⁾が一般的となる。この不安定性も、当初はエネルギーレベルの高い3d-軌道の関与によると考えられたが、近年1,3,4,6-位のカルボアニオン性に帰属する解釈⁵¹⁾⁸¹⁾がみとめられている。著者らも最近、[1b]の光電子スペクトルに関する研究¹⁴⁾において、最高被占軌道に3d-軌道の関与がないという結論を得ている。さらに Gimarc⁸¹⁾は、トポロジカルな考察のもとにチエノ[3,4-*c*]チオフェンの熱力学的安定性と1,3,4,6-位の高電子密度との対応関係を報告しており、これは1,3,4,6-位に電子求引基を導入すれば系が安定化することを示唆している。Gleiter ら⁸¹⁾も、テトラフェニル置換体の安定性がフェニル基の電子求引性によることを指摘している。以上の議論から、今回合成した [1a]~[1d] の安定性も、カルボアニオン性1,3,4,6-位のアルキルチオ基の電子求引型共役¹⁵⁾で説明することが妥当であると考えられる。

ところで、[1a]~[1d] が空気中の酸素に対して unreactive であるという事実も注目すべきである。テトラキス(*t*-ブチルチオ)-および(イソプロピルチオ)置換体 [1a], [1b] は空気中室温で数か月間の保存が可能であり、[1c] は数週間、[1d] でも数日間安定であった。Potts ら⁷⁾は、チエノ[3,4-*c*]チオフェンが本来酸化されやすい化合物であることを指摘し、テトラフェニル置換体でさえ溶液中ではすみやかに、結晶状態でも表面から徐々に酸化されることをみとめており、その理由をフェニル基の立体保護が不十分であるためとしている。ところが図1から明らかなように、アルキルチオ置換体 [1c] の3,6-位炭素は立体保護が小さいにもかかわらず、上記のような酸素に対する安定性を示し

Fig.1 ORTEP drawing of [1c] viewed along the S-S axis

た。この予期以上の酸素安定性については、立体因子のみでなく他の因子を考えなければならない。アルキルチオ置換体 [1b] のイオン化ポテンシャル 6.72 eV¹⁴⁾ とテトラフェニル置換体の 6.19 eV⁵⁾ とを比較すると、少なからぬ差異がみとめられる。これは前者の最高被占軌道がより低いエネルギー準位にあることを意味しており、それだけ酸化され難いことに相当する。[1b] の最高被占軌道の低下もまた、アルキルチオ基の電子求引型共役効果で説明できるものと考えられる。

つぎに、[1a]~[1b] の酸化電位をサイクリックボルタメトリーによって測定した。表2に、第一、第二酸化電位およびその差を、比較のための TTF の値とともに示した。[1a]~[1d] の第一および第二酸化電位 (E_1 および E_2) の値は、TTF のそれと同等ないしやや低い値をとり、 E_2-E_1 の値はいずれも TTF のそれより低い値となった。この結果から、[1a]~[1d] は TTF よりやや電子供与性に富む電子供与体として挙動することが期待される。

そこで、電子供与体としてテトラキス(イソプロピルチオ)置換体 [1b] を選り種々の電子受容体との錯体調製を試みた。そのうち、固体ないし結晶として単離された電荷移動錯体の融点、状

Table 1 Redox potentials^{a)} of [1] and TTF

Compound	E_1	E_2	E_2-E_1
[1a]	+0.34	+0.54	0.20
[1b]	+0.14	+0.49	0.35
[1c]	+0.16	+0.46	0.30
[1d]	+0.15	+0.48	0.33
TTF	+0.34	+0.71	0.37

a) Volts vs. Ag/AgCl.

Table 2 Charge-transfer complexes of [1b]

Acceptors	mp (°C) (dec.)	Appearance	CT band (nm) ^{a)}
DDQ	117~125	Green solid	635
TCNQ	85~90	Dark green solid	636
I ₂	176~178 ^{b)}	Dark green needles	725
	129.5~130.5 ^{c)}	Black green needles	652

a) Solvent: CH₃CN.

b) From CH₃OC₆H₅.

c) From CH₃CN.

14) T. Kobayashi, K. Ozaki, S. Yoneda, submitted for publication.

15) C. C. Price, S. Oae, "Sulfur Bonding", Ronald Press Co., N. Y. (1962).

態、電荷移動吸収帯を表2に示した。アセトニトリルを溶媒として [Ib] とヨウ素とから調製した電荷移動錯体¹⁶⁾の電気伝導度 (σ) を compressed pellets として測定したところ、 $1.3 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の値を得た。ここで電子供与体として用いた [Ib] のイソプロピルチオ基は立体的にかさ高いので、導電性 CT 錯体に望まれる $3.5 \text{ \AA}$ 程度の積み重なりは困難であると考えられる。最近、脱気条件下でテトラキス(エチルチオ)チエノ[3,4-c]チオフェンの合成に成功したので、これを電子供与体とする電荷移動錯体の調製を検討中である。

以上、ビス(アルキルチオ)シクロプロペンチオンの二量化反応によるテトラキス(アルキルチオ)チエノ[3,4-c]チオフェン [Ia] ~ [Id] の合成反応を述べ、それらの熱力学的安定性および酸素に対する安定性をいずれもアルキルチオ基の電子求引型共役効果で説明するとともに、[Ia] ~ [Id] の酸化電位を測定し、[Ib] を電子供与体とする電荷移動錯体を調製してその性質を調べた。この結果は、実験例のとばし合ったチエノ[3,4-c]チオフェンに関する知見を与えると同時に、hypervalent な硫黄の化学に寄与するものとする。

3 実験

3.1 チエノ[3,4-c]チオフェン誘導体 [Ia] ~ [Id] の合成

3.1.1 1,3,4,6-テトラキス(*t*-ブチルチオ)置換体 [Ia] の合成: 2,3-ビス(*t*-ブチルチオ)シクロプロペンチオン [2a] 3.92 g (16.0 mmol) の無水ベンゼン (200 ml) 溶液に、トリブチルホスフィン 4.21 g (20.8 mmol) の無水ベンゼン (80 ml) 溶液を窒素雰囲気下室温でかきまぜながら滴下し、4時間還流した。スポットフィルムで反応終了を確認後溶媒を留去し、メタノールを加えると生成物が固化沈殿したので濾別し、ベンゼン-ヘキサン (1:3) からの再結晶により赤色針状結晶 1.57 g (40%), mp 199.5 ~ 200.0°C (dec.) を得た。

元素分析値 $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{S}_6$ としての

計算値 C 53.61%, H 7.36%

実測値 C 53.39%, H 7.81%

MS (70 eV) m/e : 492 (M^+)

IR (KBr) (cm^{-1}): 2950, 1460, 1370, 1160

¹H-NMR (CDCl_3) δ : 1.34 (36 H, s)

UV ($\lambda_{\text{max}}^{\text{hexane}}$ /nm, log ϵ): 255 (4.29), 305 (4.07), 506 (4.23)

3.1.2 1,3,4,6-テトラキス(イソプロピルチオ)置換体 [Ib] の合成: 2,3-ビス(イソプロピルチオ)シクロプロペンチオン [2b] 0.475 g (2.18 mmol) の無水ベンゼン (30 ml) 溶液に、トリフェニルホスフィン 0.575 g (2.19 mmol) の無水ベンゼン (20 ml) 溶液を窒素雰囲気下室温で滴下し、60°C で3時間かきまぜた。反応終了後溶媒を留去し、メタノールを加え生成物を沈殿させ、メタノールからの再結晶により赤色針状結晶 0.325 g (68%), mp 116.5 ~ 117.0°C (dec.) を得た。

元素分析値 $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{S}_6$ としての

計算値 C 49.50%, H 6.46%

実測値 C 49.26%, H 6.62%

MS (70 eV) m/e : 436 (M^+)

IR (KBr) (cm^{-1}): 2950, 1460, 1380, 1230, 1150, 1045

16) 一部金属光沢を有する微細結晶の混じった暗緑色針状結晶である。

¹H-NMR (CDCl_3) δ : 3.44 (4 H, sep), 1.29 (24 H, d)

UV ($\lambda_{\text{max}}^{\text{hexane}}$ /nm, log ϵ): 258 (4.30), 301 (3.95), 505 (4.13)

3.1.3 1,4-ビス(*t*-ブチルチオ)-3,6-ビス(エチルチオ)置換体 [Ic] の合成: 2-*t*-ブチルチオ-3-エチルチオシクロプロペンチオン [2c] 0.63 g (2.88 mmol) の無水ベンゼン (60 ml) 溶液に、トリフェニルホスフィン 0.98 g (3.75 mmol) の無水ベンゼン (20 ml) 溶液を窒素雰囲気下滴下し、室温で44時間かきまぜた。反応終了後、[Ia] の場合と同様な操作で生成物を沈殿させ、エタノールからの再結晶により赤紫色針状結晶 0.16 g (26%), mp 110.0 ~ 110.5°C (dec.) を得た。

元素分析値 $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{S}_6$ としての

計算値 C 49.50%, H 6.46%

実測値 C 49.69%, H 6.73%

MS (70 eV) m/e : 436 (M^+)

IR (KBr) (cm^{-1}): 2950, 1455, 1365, 1260, 1240, 1160

¹H-NMR (CDCl_3) δ : 3.00 (4 H, q), 1.35 (18 H, s), 1.32 (6 H, t)

UV ($\lambda_{\text{max}}^{\text{hexane}}$ /nm, log ϵ): 258 (4.26), 303 (3.96), 515 (4.11)

3.1.4 1,4-ビス(*t*-ブチルチオ)-3,6-ビス(メチルチオ)置換体 [Id] の合成: 2-*t*-ブチルチオ-3-メチルチオシクロプロペンチオン [2d] 0.95 g (4.67 mmol) の無水ベンゼン (100 ml) 溶液に、トリフェニルホスフィン 1.59 g (6.09 mmol) の無水ベンゼン (50 ml) 溶液を窒素雰囲気下滴下し、室温で27時間かきまぜた。反応終了後、[Ia] の場合と同様にして生成物を沈殿させ、メタノール-エタノール (1:1) からの再結晶により赤紫色針状結晶 0.11 g (12%), mp 158.0 ~ 158.5°C (dec.) を得た。

元素分析値 $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{S}_6$ としての

計算値 C 47.01%, H 5.93%

実測値 C 46.87%, H 5.89%

MS (70 eV) m/e : 408 (M^+)

IR (KBr) (cm^{-1}): 2950, 1370, 1245, 1160

¹H-NMR (CDCl_3) δ : 2.58 (6 H, s), 1.35 (18 H, s)

UV ($\lambda_{\text{max}}^{\text{hexane}}$ /nm, log ϵ): 259 (4.24), 304 (3.91), 534 (4.03)

3.2 酸化電位の測定

[Ia] ~ [Id] の酸化電位をサイクリックボルタンメトリー法により測定した。作用電極にグラッシーカーボン電極、対極に白金電極、そして参照電極には Ag/AgCl を用い、試料濃度は約 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ とした。[Ia] の測定ではジクロロメタンを溶媒として、支持電解質は過塩素酸テトラブチルアンモニウムを用い、[Ib] ~ [Id] についてはアセトニトリルを溶媒とし支持電解質に過塩素酸テトラエチルアンモニウムを用いた。[Ia], [Ib], [Id] の測定では掃引速度を 50 mV/s, [Ic] では 100 mV/s とした。

3.3 1,3,4,6-テトラキス(イソプロピルチオ)チエノ[3,4-c]チオフェン [Ib] とアクセプターとによる電荷移動錯体の調製

3.3.1 [Ib] と DDQ: [Ib] 151 mg のアセトニトリル (15 ml) 溶液に DDQ 79 mg (等モル量) のアセトニトリル (25 ml) 溶液を窒素雰囲気下滴下し、2時間かきまぜた。溶媒留去後、ジクロロメタンを加え不溶成分を濾別し、濾液から溶媒を留去したのちジクロロメタン-ヘキサンで、そしてさらにジクロロメタン-二硫化炭素からの再沈殿で緑色固体 34 mg, mp 117 ~ 125°C (dec.) を得た。

3.3.2 [Ib] と TCNQ: [Ib] 100 mg と TCNQ 47 mg (等

モル量) をアセトニトリル 50 ml に加熱溶解し, 還流温度で 20 時間かきまぜた。溶媒留去後, ジクロロメタン-ヘキサンからの再沈殿により暗緑色固体 13.3 mg, mp 85~90°C を得た。

3.3.3 [I b] とヨウ素: [I b] 50 mg をヨウ素 116 mg (4 倍モル量) をアセトニトリル 20 ml に加熱溶解させた。放冷後, 暗

緑色針状結晶を汙別し, 結晶 106 mg, mp 129.5~130.5°C(dec.) を得た。また, アニソール 25 ml に [I b] 50 mg とヨウ素 116 mg (4 倍モル量) を溶かし, 室温で放置して溶媒を自然蒸発させると固体が析出した。これを汉別し黒緑色針状結晶 37 mg, mp 176~178°C(dec.) を得た。

Special Articles on Organic Chemistry of Heteroatoms

Synthesis and Properties of Tetrakis(alkylthio)thieno [3, 4-*c*] thiophenes

Shigeo YONEDA*, Akira TSUBOUCHI and Kenji OZAKI

*Department of Applied Chemistry, University of Osaka Prefecture ;
Sakai-shi 591 Japan*

Tetrakis(alkylthio)thieno[3, 4-*c*]thiophenes containing a 10 π electron nonclassical condensed thiophene nucleus were prepared by the dimerization reaction of bis(alkylthio)cyclopropenethiones. The thermodynamical stability and unreactivity toward oxygen are interpreted in terms of the substituent effects of alkylthio groups. Since the low oxidation potentials were observed by cyclic voltammetry, the charge-transfer complexes of [I] with several acceptors were prepared and the properties were examined.

~~~~~