

電解質配位に基づく 2,5-ジアリールチオフェンの電気化学的多電子酸化とそれに続く二量化反応によるスルホニウム塩形成

(横国大院工¹・東工大物質理工²) ○信田 尚毅^{1,2}・前川 拓磨²・富田 育義²・稲木 信介²

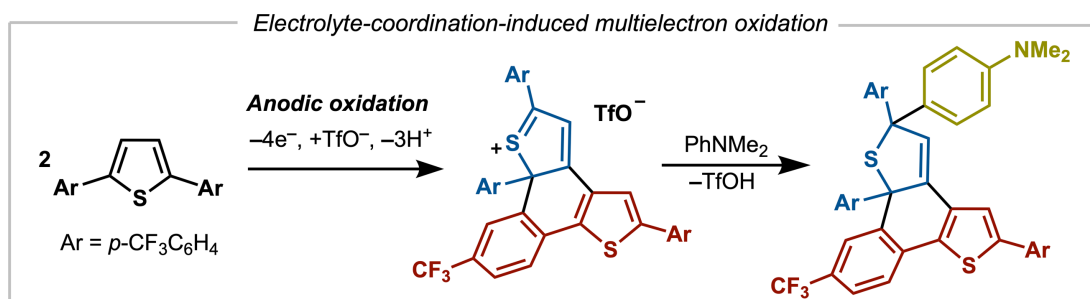
Electrolyte-coordination-induced electrochemical multiple electron oxidation of 2,5-diarylthiophenes and following unprecedented dimerization reaction to give sulfonium salt (¹*Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University,* ²*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) ○Naoki Shida,^{1,2} Takuma Maekawa,² Ikuyoshi Tomita,² Shinsuke Inagi²

We report that the electrochemical redox behavior of 2,5-diarylthiophene varies significantly depending on the coordination of the electrolyte. We have found that the coordination of the electrolyte alters the number of electrons in the oxidation of 2,5-diarylthiophene. It was also found that the species generated by the multiple electron transfer showed a unique reactivity, and proceeded to an unprecedented dimerization reaction to give S(IV)-species.

Keywords : *Electrosynthesis; Thiophene; Oxidation reaction; Conjugated molecule; Sulfonium salt*

16 属元素を含む芳香族化合物であるカルコゲノフェンは電気化学的な酸化が容易であり、様々な分子変換が報告されている。一方、共役によりカチオン性やラジカルが安定化する π 拡張カルコゲノフェン類を用いる場合、電子移動反応を利用した合成反応は本質的に困難となる。一方最近、我々は π 拡張テルロフェン類の酸化において電解液の設計による 1 電子/2 電子酸化のスイッチングを報告している¹。

本研究では、2,5-ジアリールチオフェンの電気化学的酸化還元挙動が電解質の配位により変化することを新たに見出したので報告する。具体的には、電解質の配位が 2,5-ジアリールチオフェンの電解酸化過程における反応電子数を変化させることを明らかにした。1 電子移動により生じたラジカルカチオンが安定化し反応性を示さなかった一方で、配位により誘起される多電子移動により発生した化学種においてはこれまでに報告例のない二量化反応が進行し、S(IV)を含む塩を与えることを見出した。さらに、この S(IV)化合物の反応性についても併せて報告する。



1) N. Shida, H. Nishiyama, F. Zheng, S. Ye, D. S. Seferos, I. Tomita, S. Inagi, *Commun. Chem.* **2019**, 2, 124.