1.2-ベンゼンジチオールとオクタクロロフルバレンによる特異的反応

(北里大院理) ○金澤 宏樹・上田 将史・真崎 康博

The specific reaction of 1,2-benzenedithiol and perchlorofulvalene (*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kitasato University*) OHiroki Kanazawa, Masafumi Ueda, Yasuhiro Mazaki

1,4-dithiin has attracted much attention as functional donor components because it demonstrates two pairs of one-electron transfer arising from a sulfur atom. Recently, several π -conjugated molecules incorporated 1,4-dithiin to polycyclic aromatic hydrocarbon scaffolds, have been reported. They are interested in distorted geometry and electrochemical properties, such as conductivity and magnetism.

In this study, perchlorofulvalene was reacted with 1,2-benzenedithiol (4.0 eq.) toward the synthesis of novel molecular redox system-fused 1,4-dithiin unit. Interestingly, rearranged products 1-3, which formed from fulvalene to dihydro-1*H*-trindene framework, were obtained in 5~14 % yield. However, we anticipated that this reaction did not proceed completely. When a large amount of 1,2-benzenedithiol (8.0 eq.) was reacted with perchlorofluvalene, compound 4 was furnished in 10 % yield. It is assumed that this reaction proceeds based on the bond cleavage of the central C=C double bond in the fulvalene unit. Further investigation is in progress.

Keywords: 1,4-Dithiin; Redox System; Rearrangement Reaction; π -Conjugated System

1,4-ジチインは、硫黄原子に由来した二段階一電子移動を示すことから、有用なドナー成分として注目されている。近年、多環式芳香族炭化水素骨格に 1,4-ジチインを組み込んだ様々なπ共役系分子が報告されており、湾曲した分子構造や電気伝導性、磁性などの電気化学的性質に興味が持たれている。今回、1,4-ジチイン骨格を融合した新たな分子系を合成するために、4 当量の 1,2-ベンゼンジチオール(BDT)とオクタクロロフルバレンを反応させた(Scheme 1)。すると、興味深いことにフルバレン骨格からジヒドロ-1H-トリインデン骨格を形成した転位生成物 1-3 が得られた。しかし、反応が進行途中であると推定し、次に 8 当量の BDT と反応させたところ、化合物 4 を生成することが明らかになった。この反応は、オクタクロロフルバレンのエチレン架橋部の開裂に基づいて進行すると考えられるが、生成機構に関しては現在考察中である。その他詳細については当日報告する。

Scheme 1.