

氏名 太 田 哲

学位（専攻分野） 博士（理学）

学 位 記 番 号 総研大甲第179号

学位授与の日付 平成8年3月21日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 Studies on Novel 1,3-Dithiole Compounds
Containing Thiophene-Related Systems

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 薬 師 久 彌
教 授 宇理須 恆 雄
助教授 鹿野田 一 司
助教授 山 下 敬 郎
教 授 小 田 雅 司（大阪大学）

論文内容の要旨

In the field of materials chemistry, the 1,3-dithiole ring system is one of the most widely investigated and attractive heterocycles due to its unique redox properties. A large number of new organic materials containing this system have been developed. The most important example is tetrathiafulvalene (TTF) and related electron donors giving organic conductors or superconductors. 2-Methylene-1,3-dithiole, which is a component of TTF, is considered to give the corresponding cation radical upon one-electron oxidation. In other words, it can be regarded as a source of cation radical species. Thus, introduction of this unit into an appropriate π -electron system is expected to produce various novel redox systems showing interesting properties and reactivities inherent to the configuration and the number of the 1,3-dithiole units as well as to the nature of the π -electron system. Therefore, on the development of novel organic functional materials as well as organic conductors, it is worthwhile to prepare such redox systems and study their properties.

In this thesis, the author designed several novel 1,3-dithiole compounds containing thiophene-related systems and investigated their electrochemical properties, reactivities, and crystal structures. The thiophene derivatives were chosen as spacer units for following reasons. (i) The electron-releasing thiophene ring is expected to enhance the electron-donating ability of the molecules and to stabilize the cationic species formed by oxidation. (ii) The expansion of π -conjugation caused by insertion of the thiophene units may reduce intramolecular Coulombic repulsion. (iii) The structural modification is generally easy.

The present thesis consists of the following four chapters. Chapter 1 describes the recent studies related to this research work and the purpose and constitution of the thesis.

In Chapter 2, 6,6-bis[5-(1,4-dithiafulven-6-yl)-2-thienyl]-1,4-dithiafulvene and its derivatives have been prepared as novel cross-conjugated tris(1,3-dithiole) donors, and their physical and chemical properties are discussed. According to MNDO-PM3 calculations on a parent compound, the molecule takes a nonplanar conformation, in which one dithiafulvenyl unit is orthogonal to the plane of the 2,5-bis(dithiafulvenyl)thiophene skeleton. The cyclic voltammograms (CV) showed that the donors are oxidized to trication radicals or tetracations. The first oxidation waves correspond to two-electron processes, indicating the reduced on-site Coulombic repulsion in the dication state. The electron-donating ability of the donors is estimated to be comparable to that of TTF. The donors gave iodine complexes which showed

electrical conductivities of 10^{-5} - 10^{-2} Scm⁻¹ as compressed pellets. A redox active polymer was formed from a certain derivative by electrochemical oxidation. Furthermore, the synthesis and redox properties of a tris(1,3-dithiole) donor containing a cyclopentadithiophene moiety were also discussed.

Chapter 3 deals with the preparation and properties of bis(1,3-dithiole) compounds containing thienylmethylene units affording novel cations by oxidation. Molecules possessing a methylene group adjacent to electron-donating moieties seem to undergo deprotonation by oxidation to give the corresponding methyl cations. In order to prove the generality of this type of reaction and to apply it to the preparation of novel cations, bis(1,3-dithiole) compounds containing a dithienylmethane skeleton have been prepared. The CV indicated that redox active products were formed through electrochemical oxidation followed by chemical reactions and the reactions were dependent on the substituents R on the C6-carbons of the dithiafulvenyl groups. When R was methyl group, chemical oxidation of the compounds with NOBF₄ gave the corresponding dithienylmethyl cations in moderate yields. They were also obtained by hydride abstraction with Ph₃CBF₄. The cations were characterized by intense absorptions in the near-infrared region (900-980nm in MeCN). The alkylthio groups on the dithiole rings make the absorptions much red-shifted. The absorption band was blue-shifted to *ca.* 820 nm in a thin film, indicating that they are interesting as near-infrared absorbing dyes. The polymethine cyanine like structure of the cation was revealed by the X-ray analysis. On the other hand, in the case of R=H, a redox active oligomer was formed by oxidation. Furthermore, isolation of the dication salt derived from 2,5-bis[5-(6-methyl-1,4-dithiafulven-6-yl)-2-thienylmethyl]thiophene, which has two methylene groups, was also attempted.

Although it has been reported that 1,4-dithiafulvene derivatives undergo oxidative intermolecular coupling reactions at the 6-position, the corresponding intramolecular reaction is unknown. Chapter 4 describes the oxidative intramolecular cyclization of 2,2'-bis(1,4-dithiafulven-6-yl)-3,3'-bithienyls. The CVs of the compounds showed that they are irreversibly oxidized to afford redox active products. Chemical oxidation with tris(4-bromophenyl)aminium hexachloroantimonate gave cyclization products as dication salts in high yields. The X-ray structural analyses of the dication salts revealed that they contain trivalent chloroantimonate ions (Sb₂Cl₈²⁻ and SbCl₅²⁻), suggesting that SbCl₆⁻ ion acts as an oxidizing agent in the reaction. Chemical reduction of the dication salts with zinc gave the corresponding neutral donors in high yields. According to the X-ray analysis, the molecule adopts a nonplanar structure with short intramolecular S...S contacts. The CVs of the donors showed reversible one-stage two-electron oxidation waves, and the potentials are

fairly low compared with TTF. A tetracyano-quinodimethane complex was formed from one of them.

審査結果の要旨

有機導電体などの物質化学の研究の発展には新規化合物の開発が極めて重要である。1, 3-ジチオール環は容易に一電子酸化を受けることから、これを酸化活性な部位として適当な共役系スペーサーに組み込めば、電子移動に由来する新しい反応や特異な物性を示す酸化還元系の構築が可能となる。本論文ではチオフエン誘導体をスペーサーとする1, 3-ジチオール化合物が合成され、それらの性質が詳細に研究されている。

新規なドナーとして3つの1, 3-ジチオール環がチオフエン環で結ばれた分子が合成されている。従来、多数のビス(1, 3-ジチオール)化合物が有機導電体を与えるドナーとして合成されているが、トリス(1, 3-ジチオール)化合物の例は少ないことから注目される化合物である。合成された化合物はサイクリックボルタモグラムによりトリカチオンラジカルまたはテトラカチオンまで酸化される多段階酸化還元挙動を示すこと、ならびにジカチオン状態の分子内クーロン反発が小さいことが明らかにされた。これらの化合物は分子軌道計算により非平面構造を取ることが示されたが、ヨウ素と良好な導電性の電荷移動錯体をつくることも見つけられている。また、一部の誘導体の電解酸化によって電気化学的に酸化還元活性でエレクトロクロミズムを示すポリマーが生成した点も注目される。一方、新しいタイプのビス(1, 3-ジチオール)化合物としてジチエニルメタン骨格を組み込んだ化合物が合成されている。これらは非共役の分子であるが、酸化によってメチレンプロトンの脱離を起こし、安定なカチオンを与えた。このカチオンはポリメチレンシアニン類似の構造のため近赤外領域に強い吸収を示すことから、機能性色素の一つとして興味を持たれる。この脱プロトン化反応を利用してキノイド構造を有し、強いドナー性を示す新規ドナーに導いている。さらに、環外のシス型に1, 3-ジチオール環を配置したビス(1, 3-ジチオール)ドナーが分子内ラジカルカップリング反応を用いて合成されている。中性状態とジカチオン状態の結晶構造解析がなされ、酸化に伴う構造変化が明らかにされた。また、この種のラジカル反応は分子間で見つけられた例はあるが分子内反応としては初めての例であり、類縁化合物の合成に応用できると考えられる。

このように太田君の論文では1, 3-ジチオールとチオフエンの性質を巧みに利用して種々の興味ある複素環化合物の合成に成功している。これらの化合物は有機導電体などの機能性物質を与えるドナーとして有用であるばかりでなく、複素環化学の分野でも特異な構造と性質で注目されるものであり、本論文は博士論文に値すると判断した。

また、面接による試験においては、約50分の論文発表に引き続いて、約1時間にわたり博士論文に関する専門分野ならびに基礎的な知識に関して口述試験を行った。太田君は研究の背景や研究分野における本研究の位置付けをよく理解していると同時に、有機化学などの関連分野の基礎知識についても修得していると判断された。また、学位論文は平易な英文で書かれており、英語に関する学力は十分であると判断された。

以上、太田哲君は博士論文を中心としてその周辺分野まで含めて幅広い学識を有していると判断した。また、公開発表会でも明解な発表をし、最終審査に合格した。