

## ジフェロセニルチオフェン誘導体の 合成とその電気化学的性質

Synthesis and Electrochemical Properties of Diferrocenyl Thiophenes

分析センター 佐藤 勝、白男川 恵

Chemical Analysis Center

Masaru Sato\* and Megumi Shiraogawa

Chloroacetylferrocene reacted with sodium sulfide to give bis(ferrocenoylmethyl) sulfide in moderate yield. The reaction of bis(ferrocenoylmethyl)sulfide with the Lawesson reagent gave 2, 6-diferrocenyldithiin in high yield, which was led to 2, 5-diferrocenylthiophene by the oxidation with hydrogen peroxide. Bis(ferrocenoylmethyl)sulfide reacted with  $\text{TiCl}_4/\text{Zn}$  in refluxing THF and subsequently dehydrogenated by Pd/C to give 3, 4-diferrocenylthiophene in moderate yield. The cyclic voltammetry of the thiophene derivatives showed that the 2, 5-isomer had larger electron-delocalization in the one electron-oxidized species (the mixed-valence complex) than the 3, 4-isomer.

混合原子価錯体は、新しい導電性錯体や高温超伝導体との関連から活発に研究されている。有機金属化合物の混合原子価錯体では、二核フェロセン誘導体について詳しく調べられており、フェロセンを種々の不飽和官能基で結んだ誘導体の混合原子価錯体が知られている。<sup>1-3</sup> しかし、芳香環を介して2つのフェロセンを結んだ誘導体についての研究はほとんどない。<sup>4, 5</sup> そこで、チオフェンの二核フェロセン誘導体を合成し、その混合原子価状態を電気化学的に検討した。

クロロアセチルフェロセン(1)を硫化ナトリウムとエタノール/THF中で反応させると、ビス(フェロセノイル)スルフィド(2)が暗赤色結晶として好収率で得られた。IRスペクトルで $\nu_{\text{C=O}}=1660\text{ cm}^{-1}$ 、<sup>1</sup>H NMRスペクトルではフェロセン環プロトンが $\delta 4.22$  (10H)、 $4.63$  (4 H)、および $4.87$  (4 H)に、メチレンプロトンが $\delta 4.39$  (4 H)に現れることにより、その構造を確認した。2をベンゼン中でLawesson試薬と1時間還流すると、2, 6-ジフェロセニルジチイン(3)が高収率で得られた。この化合物は、MSスペクトルで分

子イオンピークが $m/z 484$ に現れ、<sup>1</sup>H NMRスペクトルでフェロセン環プロトンの他に $\delta 6.24$ にビニルプロトンが観察される。3のアセトン溶液を過酸化水素水で酸化したところ、低収率ではあるが、目的とする2, 5-ジフェロセニルチオフェン(4)が得られた。その構造は、MSスペクトルで分子イオンピークが $m/z 452$ に現れ、<sup>1</sup>H NMRスペクトルでフェロセン環プロトンの他に $\delta 6.80$  (2 H)にチオフェンの3, 4-位のプロトンが観察されることにより確認された。

ビス(フェロセノイル)スルフィド(2)を低原子価チタンのTHF溶液と30分間還流し、常法に従って処理すると、3, 4-ジフェロセニル-2, 5-ジヒドロチオフェン(5)が赤橙色結晶として高収率で得られた。MSスペクトルでは分子イオンピークが $m/z 454$ に現れ、<sup>1</sup>H NMRスペクトルではフェロセン環プロトンの他に $\delta 4.16$  (4 H)にS原子に隣接するメチレンプロトンが観察することから、その構造を決定した。4をp-シメンに溶解し、Pd/Cを加えて還流して脱水素すると、目的とする3, 4-ジフェロセニルチオフェン(6)が

高収率で得られた。その構造は、MSスペクトルで分子イオンピークが  $m/z$  452 に現れ、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルでフェロセン環プロトンの他に  $\delta$  7.38 (2H) に S 原子に隣接する芳香環プロトンが観察されることから確定した。

チオフェン誘導体 4 と 6 およびその関連化合物 3 と 5 のサイクリックボルタモグラムをアセトニトリル中で測定した。

その結果を表 1 にまとめた。また、代表として図 1 に 5 と 6 のサイクリックボルタモグラムを示した。図から明らかなように、可逆性のよい 2 つの波が接近して重なった形で観測される。この 2 つの波の分裂幅 ( $\Delta E$ ) は、一電子酸化体、すなわち、混合原子価錯体中での電子の非局在化の程度を表す目安と考えられている。つまり、 $\Delta E$  値が大きいほど混合原子価錯体中での電子の非局在化が大きいことになる。そこで、今回合成されたチオフェン誘導体における  $\Delta E$  値を、他の既知のフェロセン誘導体と比較した。その結果、次の点が明らかになった。(1) チオフェン環は、2 つのフェロセン間での電子の非局在化にかなりの効果を示すが、その効果はエチレン結合よりかなり小さい。(2) 2 つのフェロセンがエチレン結合のシス位に固定されている 5 では、 $\Delta E$  値がトランス-ジフェロセニルエチレンよりもかなり小さい。これは、恐らく 2 つのフェロセンが隣接することによる立体障害のための同一平面をとれないことによる。(3) チオフェン誘導体の中では、3、4-異性体は、2 つのフェロセンが隣接することによる上と同様な立体障害のために、2、5-異性体よりも電子の非局在化の程度が小さい。

Table 1. Cyclic Voltammetric Data<sup>a)</sup>

Compd	Solvent	$E_{pa}(1)$	$E_{pa}(2)$	$\Delta E$
4	CH <sub>3</sub> CN	80	220	140
6	CH <sub>3</sub> CN	77	187	110
3	CH <sub>3</sub> CN	150	242	92
5	CH <sub>3</sub> CN	117	262	145
Fc-Fc <sup>b)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	412	762	370
FcCH <sub>2</sub> Fc <sup>c)</sup>	CH <sub>3</sub> CN	390	560	170
FcCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Fc <sup>c)</sup>	CH <sub>3</sub> CN	370	370	0
FcCH=CHFcb)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	637	1190	553

a) vs Ag/AgNO<sub>3</sub>, b) vs SCE. From ref. 2, c) vs SCE. From ref. 7.

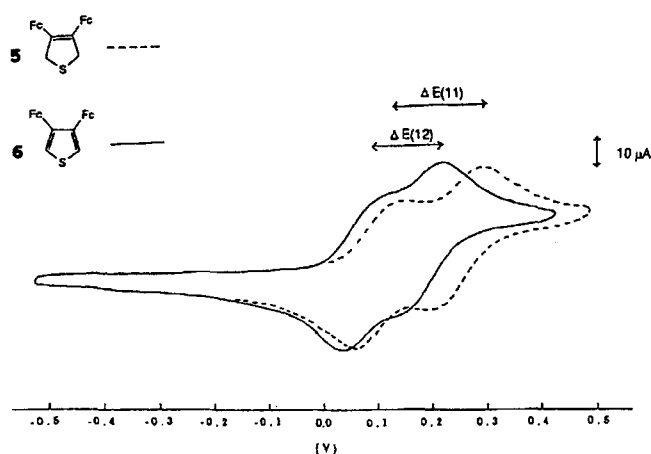
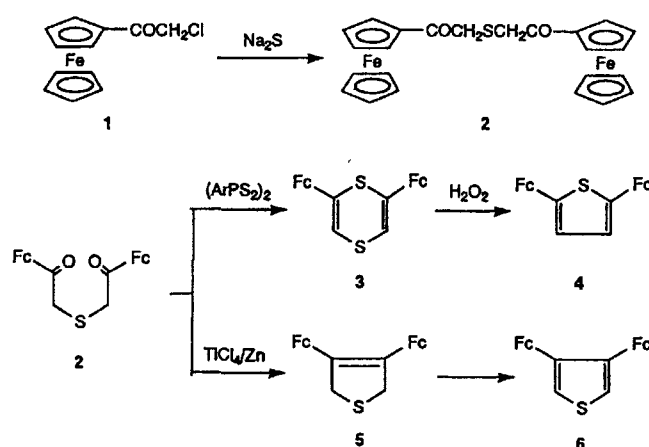


Fig. 1. Cyclic Voltammogram of 5 and 6 in CH<sub>3</sub>CN (0.1M Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>) at Ag/AgNO<sub>3</sub>. Scan rate 100mV/s.



## 実験の部

ビス(フェロセノイル)スルフィド(2) 硫化ナトリウム (0.92g, 3.8mmol)をエタノール (30ml)に溶解させ、これにクロロアセチルフェロセン (2.0g, 7.6mmol)のTHF溶液 (20ml)を加え、5時間攪拌した。その後、溶媒を留去しジクロロメタンで抽出して、シリカゲルクロマトグラフィーで分離した。ベンゼンから再結晶して赤色結晶(mp160-161°C)を収率60%で得た。実測値: C, 59.01; H, 4.45%.  $C_{24}H_{22}O_2SFe_2$ に対する計算値: C, 59.29; H, 4.80%. IR(KBr):  $1660\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  4.22(s, 10H), 4.39(s, 4H), 4.63(t, 4H), 4.87(t, 4H).

2、6-ジフェロセニルジチン(3) ベンゼン (30ml)に 2 (0.2g, 0.4mmol)を溶解し、これに Lawesson試薬(0.16g, 0.4mmol)を加え1時間還流した。その後、溶媒を留去し残査をシリカゲルクロマトグラフィーで分離した。ジクロロメタン-ヘキサンから再結晶して橙色針状結晶 (mp 164°C)を収率88%で得た。MS: m/z 484(100%,  $M^+$ ).  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  4.24(s, 10H), 4.29(t, 4H), 4.56(s, 4H), 6.24(s, 2H).  $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  67.08, 69.26, 69.62, 83.20 (Fc), 113.03(vinyl CH), 138.28(vinyl C).

2、5-ジフェロセニルチオフェン(4) アセトン (1ml)に 3 (10mg, 0.02mmol)を溶かし、0°Cで30%過酸化水素水 (0.03ml, 0.03mmol)を加え、さらにクロルベンゼン (2ml)を加え30分間還流した。シリカゲルクロマトグラフィーで分離して橙色結晶を得た。MS: m/z 452 (100%,  $M^+$ ).  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  4.12(s, 10H), 4.28(s, 4H), 4.56(s, 4H), 6.80(s, 2H).

3、4-ジフェロセニル-2、5-ジヒドロフェロセン(5) 無水THF (8ml)を-30°Cに冷却しておき、これに塩化チタン (IV) (0.2ml, 1.8mmol)と亜鉛末 (0.23g, 6mg atom)を加え攪拌した後、0°Cに戻し、2 (0.2g, 0.4mmol)を加え30分間還流した。10%炭酸カリウム水溶液 (100ml)で加水分解後、ジクロロメタンで抽出しシリカゲルクロマトグラフィーで分離して赤

橙色結晶 (mp175°C)を収率74%で得た。実測値: C, 63.17; H, 4.93%.  $C_{24}H_{22}SFe_2$ に対する計算値: C, 63.47; H, 4.88%. MS: m/z 454 (100%,  $M^+$ ).  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  4.10(s, 10H), 4.17(t, 4H), 4.18(t, 4H), 4.16(s, 4H),  $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  43.86( $\text{CH}_2$ ), 67.77, 68.60, 69.01, 82.09(Fc), 131.41(vinyl C).

3、4-ジフェロセニルチオフェン(6) p-シメン (2ml)に 5 (35mg, 0.8mmol)を溶かし、これにPd/C (6mg)を加えて1時間還流した。溶媒を留去し残査をシリカゲルクロマトグラフィーで分離した。ジクロロメタン-ヘキサンから再結晶して橙色針状結晶 (mp160°C)を収率92%で得た。実測値: C, 63.46; H, 4.53%.  $C_{24}H_{20}SFe_2$ に対する計算値: C, 63.75; H, 4.45%. MS: m/z 452 (100%,  $M^+$ ).  $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  4.08(s, 10H), 4.16(t, 4H), 4.22(s, 4H), 7.38(s, 2H).  $^{13}\text{C NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  67.47, 69.29, 69.81, 82.73(Fc), 122.80(aromatic C H), 138.83(aromatic C).

## 文 献

1. D. O. Cowan, C. Levanda, J. Park, and F. Kaufman, *Acc. Chem. Res.*, **6**, 1 (1973).
2. H. -H. Wei, C. -Y. Lin, S. -H. Chang, *Proc. Natl. Sci. Counc. B. ROC*, **7**, 35 (1983).
3. C. LeVanda, K. Bechgaard, and D. O. Cowan, *J. Org. Chem.*, **41**, 2700 (1976).
4. W. F. Little, B. Nielsen, and R. Williams, *Chem. Ind.*, 195 (1964).
5. K. Schloegl and H. Soukup, *Tetrahedron Lett.*, 1181 (1967).
6. H. Egger and K. Schloegl, *Monatsh. Chem.*, **95**, 1751 (1964).
7. W. H. Morrison, Jr., S. Krogsrud, and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **12**, 998 (1973).