

ビス (ルテノセニル) ジシラン誘導体の合成、構造、および性質 Synthesis and Properties of bis(ruthenocenyl)disilanes

分析センター 佐藤 勝

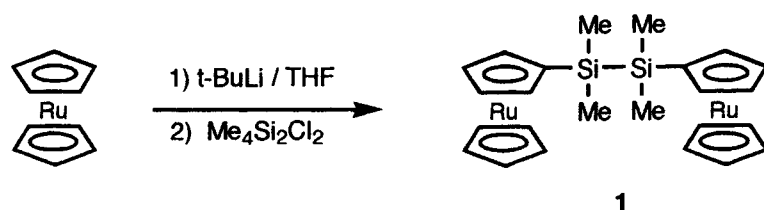
Chemical Analysis Center
Masaru Sato

Abstract: Ruthenocene was lithiated with t-BuLi in THF and then reacted with dichlorotetramethyldisilane to give bis(ruthenocenyl)tetramethyldisilane in 31 % yield. Bis(cyclopentadienyl)tetramethyldisilane was reacted with n-BuLi, mixed with dichloro(pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(III) and Zn powder and then stirred for 18 hr to give bis(pentamethylruthenocenyl)tetramethyldisilane in low yield. The molecular structure of the former disilane derivative was determined by X-ray diffraction. The cyclic voltammogram of these disilane derivatives was measured.

ルテノセンは、可逆的な1電子酸化還元を受けるフェロセンとは異なり、不可逆な2電子酸化を受ける安定なメタロセンである。しかし、架橋2核ルテノセン誘導体における酸化挙動は、単核誘導体の場合とかなり異なる挙動を示し、その結果として、興味深い構造を有する酸化生成物を与えることが報告されている。^{1,2}

例えば、ビス (ルテノセニル) ジスルフィドを2電子酸化すると、極めて不安定なことが知られているシクロペンタジエン-1-チオンを配位子とする安定な錯体が単離されている。² 今回、同様なケイ素誘導体について検討したので報告する。

ルテノセンを Ar 雰囲気下、氷冷下で t-BuLi と 30 分間反応させた後に、-80 °C でジクロロテトラメチルジシランと反応させると、目的とするビス (ルテノセニル) ジシラン (1) が無色の結晶として 31% の収率で得られた。



¹H NMR スペクトルは、 δ 0.15 にケイ素に結合したメチル基の 12H 分の singlet が、ルテノセニル基に起因するシグナルが δ 4.51 に 10H 分の singlet として、 δ 4.38 と 4.64 にそれぞれ 4H 分の triplet として ($J = 1.5$ Hz) 観測され、その構造と一致する。この化合物の構造は、X線構造解析のよっても確かめられた。その結晶学的データは表 1 に、特徴ある結合距離と結合角は表 2 にまとめて示した。また、構造を示す ORTEP 図は、図 1 に示した。他のジシラン誘導体と同様にかさ高いルテノセニル基は互いに anti 位に配置している。結合距離 C(1)-Si(1)、C(11)-Si(2)、Si(1)-Si(2) および結合角 C(1)-Si(1)-Si(2)、Si(1)-Si(2)-C(2) は他のジシラン誘導体のそれとほとんど変わらない。ルテノセニル基内の結合距離および結合角はいずれも正常な値の範囲内である。

ビス (シクロペンタジエニル) テトラメチルジシラン³を THF 中で n-BuLi によりジリチウム塩

に変えた後、これにジクロロ（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ルテニウム(III)を加えて亜鉛末で還元すると、ビス（ペンタメチルルテノセニル）テトラメチルジシラン（2）が低収率ではあるがほとんど無色の結晶として得られた。

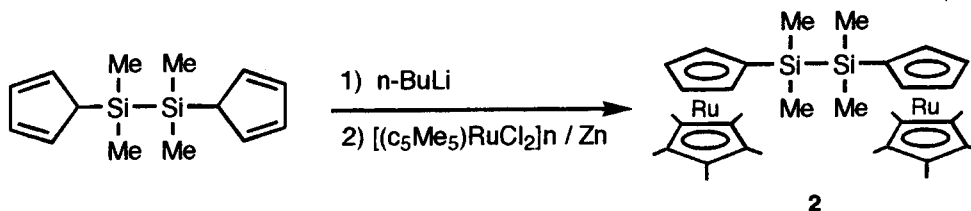


Table 1. Crystallographic Data of Compound 1

| | |
|------------------------------------|---|
| mol formula | C ₂₄ H ₃₀ Si ₂ Ru ₂ |
| mol wt | 576.82 |
| cryst syst | monoclinic |
| space group | P2 ₁ (#4) |
| a, Å | 8.848(2) |
| b, Å | 14.355(5) |
| c, Å | 9.637(4) |
| β, deg | 103.14(2) |
| V, Å ³ | 1073.74 |
| Z | 2 |
| cryst. dimens, mm | 0.24x0.26x0.18 |
| radiation (λ, Å) | Mo-Kα (0.71073) |
| rfln (hkl) limits | 0 < h < 11, 0 < k < 20, -13 < l < 13 |
| total rflns measured | 3419 |
| unique rflns | 3410 |
| linear abs coeff, cm ⁻¹ | 13.500 |
| rflns used in L.S. | 3094 |
| L.S. params | 332 |
| R | 0.042 |
| Rw | 0.042 |

Table 2. Selected Bond Distances

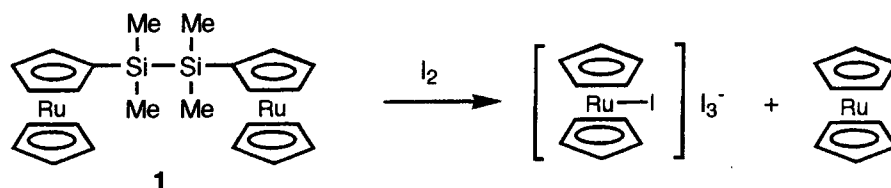
| Bond Angles | |
|--------------------|-----------|
| Bond Distances (Å) | |
| Si(1)-Si(2) | 2.360(6) |
| Si(1)-C(1) | 1.891(11) |
| Si(2)-C(11) | 1.877(11) |
| Ru-Cring | av. 2.175 |
| C-C(ring) | av. 1.410 |
| Bond Angles (°) | |
| C(1)-Si(1)-Si(2) | 108.0(4) |
| C(1)-Si(1)-C(21) | 109.3(6) |
| C(1)-Si(1)-C(22) | 109.0(6) |
| C(21)-Si(1)-C(22) | 109.5(8) |
| Si(2)-Si(1)-C(21) | 109.7(5) |
| Si(2)-Si(1)-C(22) | 111.3(5) |
| C(11)-Si(2)-Si(1) | 108.1(4) |

¹H NMR スペクトルは、δ 0.09 にケイ素に結合したメチル基の 12H 分の singlet が、ペンタメチルルテノセニル基のメチルシグナルが δ 1.90 に 30H 分の singlet として、置換シクロペンタジエニル基に起因するプロトンシグナルが δ 3.92 と 4.14 にそれぞれ 4H 分の triplet として (J = 1.5Hz) 観測され、その構造と一致する。¹³C NMR スペクトルでもその構造は支持される。ジシラン 2 の置換シクロペンタジエニル基に起因するプロトンシグナルがジシラン 1 のそれらよりも、0.4 - 0.5 ppm 程高磁場側にシフトして観察されるのは、恐らくペンタメチルルテノセニル基の電子密度がメチル基の電子供与能のために増加しているためと考えられる。

合成された 2 つのジシラン誘導体のサイクリックボルタモグラムを、過塩素酸テトラブチルアンモニウムを支持塩としてジクロロメタン中で測定した。それを図 2 に示す。図から明らかなように、ジシラン 1 はルテノセン (0.58 V) とほぼ同じ領域に幅広い不可逆な酸化波を示しており、恐らく 2 つの 2 電子酸化波がほぼ重なって観測されたものと考えられる。また、ジシラン 2 でも、1 に比べるとかなり低電位シフトしているが、同様にペンタメチルルテノセン (0.38 V) とほぼ同じ酸化電位を示した。2 つのルテノセン間に相互作用があり 2 電子酸化体が安定化できる場合には、低電位側に 2 電子酸化に相当する波が観測されることから、^{1,2} 今回合成されたケイ素架橋ル

テノセン誘導体においては、その2電子酸化体において2つのルテニウム原子間には大きな電子的相互作用は働かないと推測される。

ジシラン 1 をジクロロメタン中で2等量のベンゾキノ- BF_3OEt_2 で化学酸化したが、明瞭な生成物は確認できなかった。そこで、1、2 をベンゼン中でヨウ素で化学酸化したところ、約 50 % の収率でヨードルテノセニウム(IV) 塩が得られた。その際に、ルテノセンが副生した。



ジシラン 2 でも同様な結果を得た。これらの生成物の生成機構については、現時点では不明であるが、当初生成すると予想した6,6-ジメチル-6-シラフルベンを配位子とする 錯体が十分な安定性を持ち得ないために、別のラジカル機構の反応が起こったものと考えられる。今回の結果を併せ考えると、架橋2核ルテノセン誘導体の酸化挙動は、中間に生成する Ru(III)-Ru(III) species から生成する 錯体の安定性によって支配されているように思われる。

Experimental

ビス (ルテノセニル) テトラメチルジシラン. ルテノセン (0.64 g, 2.8 mmol) の THF (15 ml) 溶液に、氷冷下、Ar 雰囲気下で $t\text{-BuLi}$ の 1.5M ペンタン溶液 (2 ml, 3 mmol) をゆっくり加えて 50 分間攪拌した。これに、氷冷下で、ジクロロテトラメチルジシラン (0.20 ml, 0.9 mmol) をゆっくり加え、終夜攪拌した。加水分解した後、エーテル抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を減圧下で留去した。残渣を昇華管に移して減圧下 (0.1 mmHg) 70°C で昇華してルテノセンを回収した (0.37 g, 57 %). 昇華残渣をクロロフォルム-ジエチルエーテルより再結晶した。無色結晶 (0.16 g, 31 %). M.p. 177.5 - 178 °C. Found: C, 50.23; H, 5.24 %. Calcd: C, 49.98; H, 5.24 %. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 0.15 (s, 12H), 4.51 (s, 10H), 4.38 (t, $J = 1.5$ Hz, 4H), and 4.64 (t, $J = 1.5$ Hz, 4H). ^{13}C NMR (100M Hz, CDCl_3): -2.24 (Si-Me), 70.13 (Cp-unsub), 72.18 (Cp), 74.85 (Cp), and 75.72 (Cp-*ipso*).

ビス (ペンタメチルルテノセニル) テトラメチルジシラン. ビス (シクロペンタジエン) テトラメチルジシラン³ (2.1 g, 8.5 mmol) の THF (40 ml) 溶液を窒素雰囲気下で氷冷し、これに $n\text{-BuLi}$ の 1.5 M ヘキサン溶液 (5.6 ml, 9.0 mmol) を加え、しばらく攪拌した。これにジクロロ (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ルテニウム(III) (2.0 g, 4.85 mmol) を少しづつ加えて 5 分間攪拌した。後、亜鉛末 (10 g) を一気に加え、1 時間攪拌した。混合物を吸引濾過し、残渣は熱ベンゼンで洗った。濾液と洗液を併せて溶媒を留去した。残渣をアルミナカラムクロマトグラフィーにかけ分離した (溶出液: ヘキサン-ベンゼン = 3 : 1)。ほとんど無色の結晶 (0.31 g, 5.1 %). M.p. 245 - 250 °C. Found: C, 57.28; H, 7.04 %. Calcd: C, 56.95; H, 7.03 %. MS (EI): m/z 716 (M+). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 0.09 (s, 12H), 1.90 (s, 30H), 3.92 (t, $J = 1.5$ Hz, 4H), and 4.14 (t, $J = 1.5$ Hz, 4H). ^{13}C NMR (100M Hz, CDCl_3): -4.34 (Si-Me), 12.52 (Cp-Me), 75.04 (Cp), 76.15 (Cp-*ipso*), 76.40 (Cp), and 84.65 (CpMe).

X線回折. データ収集は室温で、グラファイトで単色化された Mo-K α 照射および 18 kW アノード発生器を装備した Mac Science DIP3000 で行われた。データの換算およびセルパラメータの決定は DENZO プログラムシステムで行われた。結晶学的データは表 1 に要約されている。構造は、CRYSTAN-GM プログラムシステム中の SIR92 を用いて直接法で解かれ、full-matrix 最小二乗

法で精密化された。

References

1. a) M.Sato, A. Kudo, Y. Kawata, and H. Saitoh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 25. b) M.Sato, Y. Kawata, A. Kudo, A. Iwai, H. Saitoh, and S. Ochiai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2215.
2. M. Sato and M. Sensui, *Chem. Lett.*, **1996**, 991.
3. P. Jutzi, R. Krallmann, G. Wolf, B. Neumann, and H. G. Stammer, *Chem. Ber.*, **1991**, 23, 63.

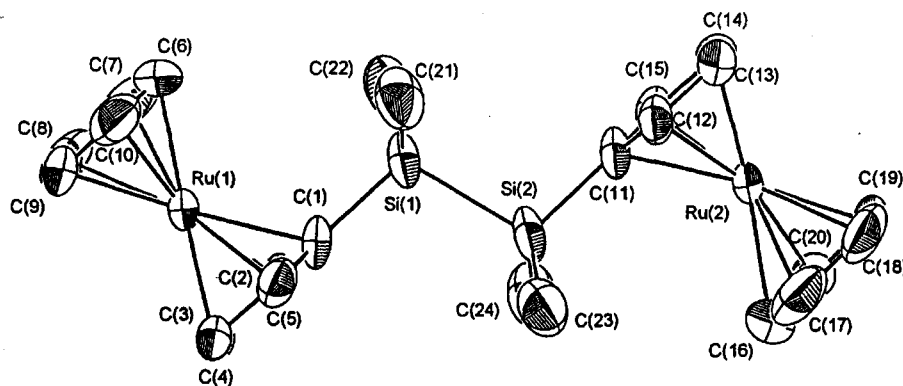


Fig. 1. Molecular Structure of Compound 1.

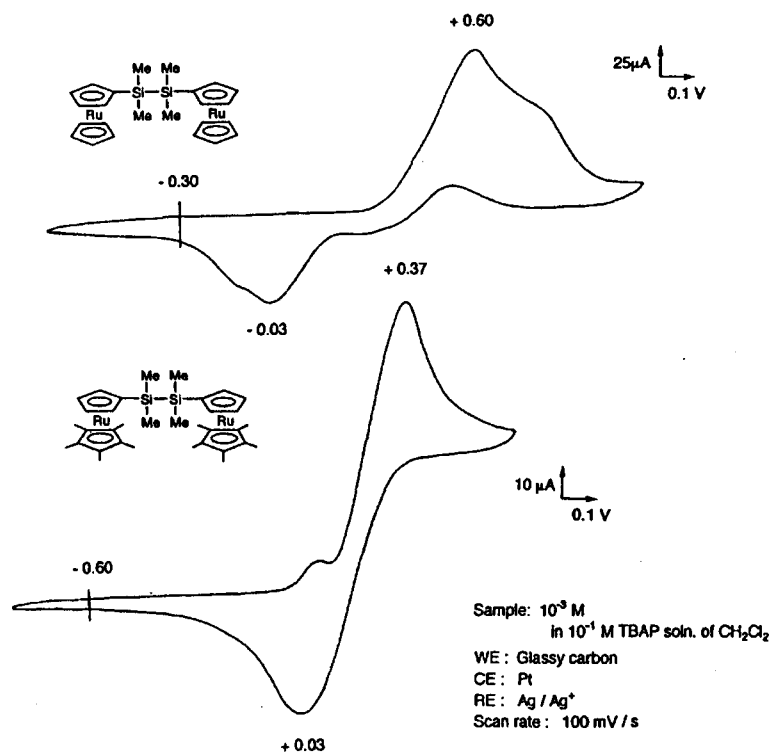


Fig. 2. Cyclic Voltammogram of Compounds 1 and 2.