

《機器分析分野》

ルテノセンで置換されたテトラチアフルバレンの合成
 Synthesis of Ruthenocenyl-substituted Tetrathiafulvalene

大学院理工学研究科物質科学部門 佐藤 勝, 長田 亨
 Department of Chemistry, Faculty of Science, Saitama University
 Masaru SATO and Toru NAGATA

4-Ruthenocenyl-1,3-dithiol-2-thione was obtained in 62 % yield from the reaction of ethynylruthenocene with *n*-BuLi / S₈ and subsequently CS₂. Desulfurizing coupling of 4-ruthenocenyl-1,3-dithiol-2-thione was unsuccessful. 4-Ruthenocenyl-1,3-dithiol-2-thione was oxidized with Hg(OAc)₂ to give 4-ruthenocenyl-1,3-dithiol-2-one in good yield. Deoxygenating coupling of 4-ruthenocenyl-1,3-dithiol-2-one afforded bis(ruthenocenyl) tetrathiafulvalene in 17 % yield. The oxidation wave due to tetrathiafulvalene in this complex shifted to a lower potential region compared with the parent compound.

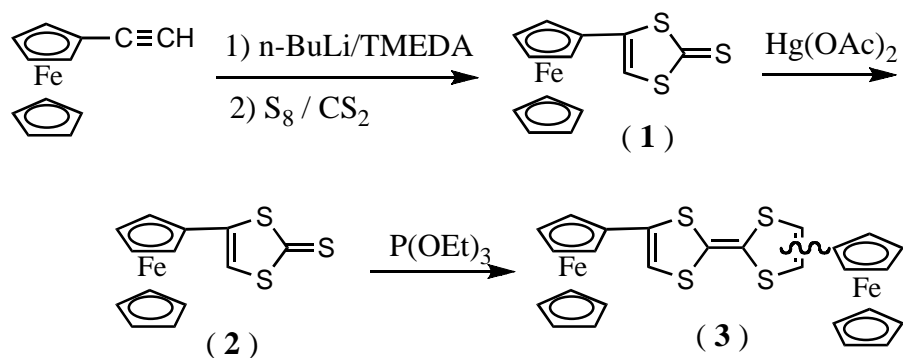
ルテノセンは不可逆な 2 電子酸化反応を受けるが, ¹ 不飽和化合物で架橋された 2 核ルテノセン誘導体は, 可逆的な 1 段階の 2 電子酸化還元系に変身する. これまでに, エチレン, ² アセチレン, ³ ベンゼン, ⁴ チオフェン架橋について検討してきた. ⁵ その結果, オレフィン性が高く, 電子豊富な架橋ほど 2 電子酸化を受けやすいことを明らかにしてきた. 今回, 電子豊富な不飽和化合物であるテトラチアフルバレンで架橋された 2 核ルテノセン誘導体の合成を行い, その性質を検討したので報告する.

合成と構造決定

アセチレン誘導体からワンポットで 1,3-ジチオール-2-チオンを合成する方法がある. この方法に従い, エチニルルテノセンをアセチリドに導き, これに硫黄, ついで二硫化炭素を反応させて加水分解すると, 4-ルテノセニル-1,3-ジチオール-2-チオン(1)が 64%の収率で得られた. 錯体 1 は ¹H NMR スペクトルにおいて, ルテノセニル基のシクロペンタジエニル(Cp)環プロトンの他に δ 6.75 に 1,3-ジチオール-2-チオン環の 5-位のプロトンが観測された. また, ¹³C NMR スペクトルにおいて, δ 212.62 にチオカルボニル基の炭素原子のシグナルが認められた. 錯体 1 を亜リン酸トリメチルまたは亜リン酸トリエチルと加熱乾留したが, 脱硫カップリングは起こらずに錯体 1 は分解してしまった. ルテノセニル基は電子供与性が高い置換基であることが知られているので, 電子吸引性置換基を有する 1,3-ジチオール-2-チオンの脱硫カップリングはスムーズに進行するが, 電子供与性置換基を有する場合には成績が悪いという過去の結果と一致する結果であった.

錯体 1 を酢酸 / クロロホルム中で酢酸水銀と反応させると, 収率 54%で 1,3-ジチオール-2-オン(2)が得られた. 錯体 2 は ¹H NMR スペクトルにおいて, ルテノセニル基のシクロペンタジエニル(Cp)環プロトンの他に δ 6.45 に 1,3-ジチオール-2-オン環の 5-位のプロトンが観測された. IR スペクトルにおいて, 1648 cm⁻¹にカルボニル基の伸縮振動が観測され, ¹³C NMR スペクトルでは δ 192.77 にカルボニル炭素が認められた. また, 錯体 2 は単結晶が得られたので, X-線構造解析を行った. 結晶学的データを表 1 に, 結合距離と結合角を表 2 にまとめた. また, その ORTEP 図を図 1 に示す.

Scheme 1.

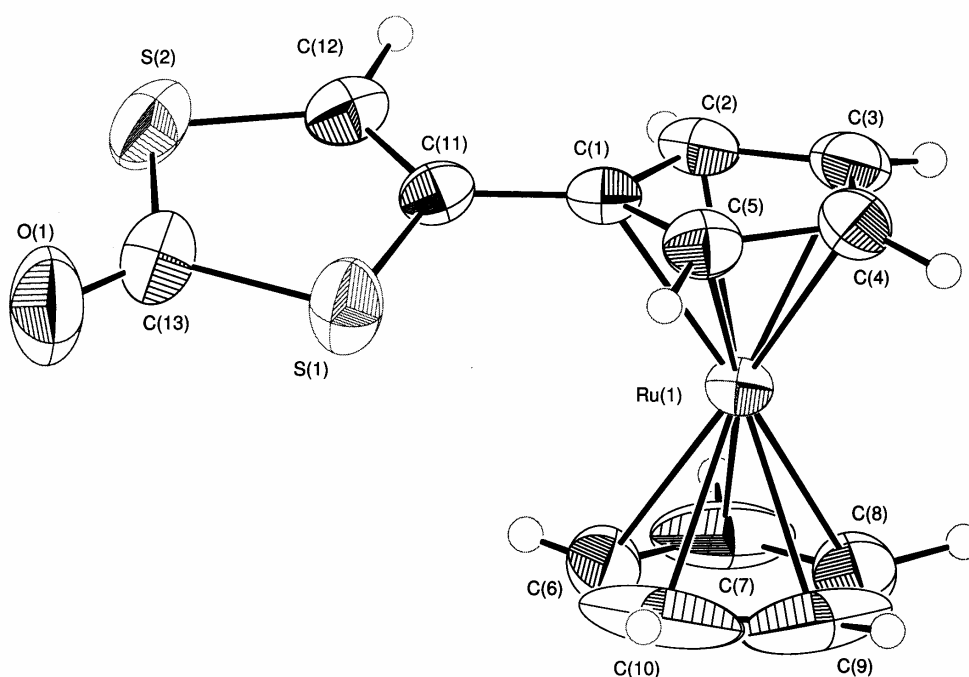

 Table 1. Crystallographic Data for **2**

2	
mol formula	C ₁₃ H ₁₀ OS ₂ Ru
mol wt	347.420
cryst syst	Monoclinic
space group	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
<i>a</i> , Å	5.8700(3)
<i>b</i> , Å	13.6390(7)
<i>c</i> , Å	15.2860(9)
α , °	90.00
β , °	92.942(3)
γ , °	90.00
<i>V</i> , Å ³	1222.20(11)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{calc} , Mg m ⁻³	1.888
cryst dimens, mm	0.20x0.15x0.08
radiation (λ , Å)	Mo-K α (0.71073)
Rfln (hkl) limits	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 0 ≤ <i>k</i> ≤ 17 0 ≤ <i>l</i> ≤ 19
total rflns measured	2383
linear abs coeff, mm ⁻¹	1.601
L.S. params	158
<i>R</i>	0.0383
<i>R</i> _w	0.1174
<i>S</i>	0.999
max peak in final Fourier map, e Å ⁻³	0.582
min peak in final Fourier map, e Å ⁻³	-0.884

Table 2. Selected Bond Distances and Bond Angles for **2**

Bond Distances (Å)			
S(1)–C(11)	1.742(3)	S(2)–C(12)	1.739(3)
S(1)–C(13)	1.754(4)	S(2)–C(13)	1.776(4)
O(1)–C(13)	1.201(6)	C(11)–C(12)	1.336(4)
C(1)–C(11)	1.446(4)	Ru(1)–C(Cp)	2.168(av.)
C(Cp)–C(Cp)	1.388(av.)		

Bond Angles (°)			
S(1)–C(11)–S(12)	116.7(2)	S(2)–C(12)–C(11)	117.5(2)
C(11)–S(1)–C(13)	97.4(2)	C(12)–S(2)–C(13)	96.7(2)
S(1)–C(13)–S(2)	111.7(2)	S(1)–C(13)–O(1)	124.7(4)
S(2)–C(13)–O(1)	123.6(4)	C(1)–C(11)–S(1)	117.5(2)
C(1)–C(11)–C(12)	125.8(3)		


 Fig. 1. ORTEP View of complex **2**.

図から明らかなように、1,3-ジチオール-2-オン環はルテノセニル基の置換 Cp 環に対してやや傾いている [19.17(3)°]. ルテノセン部位の環プロトンと 1,3-ジチオール-2-オン環の環プロトンとの間に若干の立体反撥があるためかもしれない. 1,3-ジチオール-2-オン環の C=C 結合距離 [C(11)–C(12), 1.336(4) Å], C–S 結合距離 [S(1)–C(11), 1.743(3) Å; S(1)–C(13), 1.754(4)], および C=O 結合距離 [C(13)–O(1), 1.201(6) Å] は、類似化合物と同様であった.

錯体 **3** を亜リン酸トリメチルと加熱乾留しての反応は起こらなかったが、亜リン酸トリエチルと加熱乾留したところ、脱酸素カップリングは起こりビス(ルテノセニル)テトラチアフルバレン(**3**)が低収率(17%)であるが得られた. 錯体 **3** は、MS スペクトルにおいて、*m/z* 664 に分子イオンピークが観察され、¹H NMR スペクトルにおいて、ルテノセニル基の未置換 Cp 環プロトンが δ 4.46 と 4.47 に、TTF 環のプロトンが δ 5.53 と 5.51 に積分比約 1:2 で観察された. このことは、錯体 **3** が *syn*-および *anti*-異性体の混合物であることを示している. しかし、分別再結晶で異性体を分離する試みは成功しなかった.

電気化学

$(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$ の 1 M ジクロロメタン溶液中で測定された錯体 **3** のサイクリックボルタモグラムは、 -0.13 および $+0.34$ V に可逆な酸化還元波が観測された。それぞれ錯体 **3** の TTF 部位の第 1 および第 2 酸化波に同定された。第 1 酸化電位は未置換 TTF のそれ ($+0.02$ V) よりも 0.15 V 低電位に現れており、ルテノセニル基の高い電子供与能を反映している。第 2 酸化電位も TTF のそれ (0.40 V) より若干低電位であった。ルテノセンの酸化波は $+0.55$ V に観測されるので、 $+0.48$ V に観察された大きな波は、Ru(II) / Ru(IV) に相当する酸化波に同定された。Ru(II) / Ru(III) に相当する酸化波が観察されないため、2 電子酸化体での 2 つのルテノセニル基環での電子の相互作用はほとんど存在しないと推測される。

実験の部

4-ルテノセニル-1,3-ジチオール-2-チオン(1). エチニルルテノセン **1** (0.51 g, 2.0 mmol) と TMEDA (0.61 ml, 4.0 mmol) の THF (10 ml) 溶液を -80 °C に冷却し、これに $n\text{-BuLi}$ のヘキサン溶液 (2.1 mmol) をゆっくり滴下した後、同温度で 30 分間攪拌した。これに硫黄華 (64 mg, 2.0 mmol) を加え、2 時間攪拌しながら -80 °C に保った。徐々に 0 °C に戻し同温度で 2 時間攪拌した後、再び -80 °C に冷却して二硫化炭素 (0.8 ml, 13 mmol) を加え 3 分間攪拌した後、THF / 水 ($1:1$) で加水分解した。ジエチルエーテルで抽出し、抽出層は水で洗浄した後、 MgSO_4 で乾燥した。溶媒を減圧留去した後、得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで分離したところ、錯体 **1** の黄色結晶 (0.45 g, 64 %) を得た。融点: $174\text{--}175$ °C。元素分析: 実測値 C, 43.23 ; H, 2.65 %, 計算値 $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{S}_3\text{Ru}$ に対して C, 42.96 ; H, 2.77 %。IR (KBr): 1098 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{S}$)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 4.59 (s, 5H , $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$), 4.67 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H , $\eta\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.86 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H , $\eta\text{-C}_5\text{H}_4$), 6.75 (s, 1H , =CH)。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 69.94 ($\eta\text{-C}_5\text{H}_4$), 71.52 ($\eta\text{-C}_5\text{H}_4$), 72.30 ($\eta\text{-C}_5\text{H}_5$), 79.64 (*ipso*- $\eta\text{-C}_5\text{H}_4$), 119.47 (=CH), 145.65 (=C), 212.62 (C=S)。

4-ルテノセニル-1,3-ジチオール-2-オン(2). 錯体 **1** (51 mg, 0.15 mmol) をクロロホルム (10 ml) に溶かし、酢酸水銀 (140 mg, 0.44 mol) の酢酸 (5 ml) 溶液を加え、室温で 20 分間攪拌した。沈殿を濾別して除き、有機層を分離し、水層をジクロロメタンで抽出した。有機層を合わせて水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去した。残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで分離したところ、錯体 **2** の黄色結晶 (28 mg, 54 %) を得た。融点: $148\text{--}149$ °C。元素分析: 実測値 C, 45.16 ; H, 2.75 %, 計算値 $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{ORu}$ に対して C, 44.94 ; H, 2.90 %。IR (KBr): 1648 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 4.58 (s, 5H , $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$), 4.65 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H , $\eta\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.85 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H , $\eta\text{-C}_5\text{H}_4$), 6.45 (s, 1H , =CH)。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 69.56 ($\eta\text{-C}_5\text{H}_4$), 71.18 ($\eta\text{-C}_5\text{H}_4$), 72.07 ($\eta\text{-C}_5\text{H}_5$), 82.12 (*ipso*- $\eta\text{-C}_5\text{H}_4$), 108.94 (=CH), 128.32 (=C), 192.77 (C=S)。 MS (EI, 70 eV): m/z $348(\text{M}^+)$ 。

syn-および anti-ビス(ルテノセニル)テトラチアフルバレン(3). 錯体 **2** (50 mg, 0.15 mmol) を亜リン酸トリエチル (1.5 ml) に溶かし、2 時間加熱乾留した。亜リン酸トリエチルを減圧留去し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで分離したところ、錯体 **3** の黄色結晶 (8 mg, 17 %) を得た。融点: 164 °C。元素分析: 実測値 C, 45.16 ; H, 2.75 %, 計算値 $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{S}_2\text{ORu}$ に対して C, 44.94 ; H, 2.90 %。IR (KBr): 1648 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$)。 ^1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz): δ 4.36 , 4.46 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H , $\eta\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.68 , 4.68 (d, $J = 1.5$ Hz, 2H , $\eta\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.47 (s, 5H , $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$), 5.51 (s, 1H , =CH), 5.53 。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ 69.81 ($\eta\text{-C}_5\text{H}_4$), 70.82 ($\eta\text{-C}_5\text{H}_4$), 71.83 ($\eta\text{-C}_5\text{H}_5$), 110.37 (=CH), 134.25 (=C), MS (EI, 70 eV): m/z $664(\text{M}^+)$ 。

Reference

1. T. Kuwata, D. E. Bublitz, G. Hoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 5811.
2. M. Sato, Y. Kuwata, A. Kudo, A. Iwai, H. Saitoh, S. Ochiai, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 2215; M. Sato, A. Kudo, Y. Kawata, H. Saitoh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1996**, 25.
3. M. Sato, Y. Kubota, Y. Kawata, T. Fujihara, K. Unoura, A. Oyama, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 2282; M. Sato, M. Watanabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **2002**, 1574.
4. M. Sato, G. Maruyama, A. Tanemura, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 655, 23.
5. M. Sato, Y. Kubota, A. Tanemura, G. Maruyama, T. Fujihara, J. Nakayama, T. Takayanagi, K. Takahashi, K. Unoura, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 4577.