

二核ルテニウム錯体上での亜硫酸イオンから二硫化物イオンへの段階的な還元反応

(長大院工) ○山田 基貴・有川 康弘・堀内 新之介・作田 絵里・馬越 啓介
Stepwise Reduction Reactions from Sulfite to Disulfide on a Dinuclear Ruthenium Complex
(Graduate School of Engineering, Nagasaki University) ○Motoki Yamada, Yasuhiro Arikawa,
Shinnosuke Horiuchi, Eri Sakuda, Keisuke Umakoshi

We have reported synthetic reduction cycle of nitrogen oxide (NO)¹⁾ and nitrite ion (NO₂⁻)²⁾ on a dinuclear ruthenium complex. In this work, we succeed in stepwise reduction reaction from sulfite (SO₃²⁻) to sulfur monoxide (SO), followed by disulfide (S₂) on the dinuclear ruthenium complex. Paramagnetic SO₃-bridged complex **2** was reacted with 4 eq. of protic acid (HBF₄·Et₂O) and 4 eq. of reductant ([C₅Me₅]₂Fe) in CH₂Cl₂ at r.t. to afford an unusual diamagnetic SO (κS,κO)-bridged complex **1**. Reaction of **1** with 2 eq. of [C₅Me₅]₂Fe and 2 eq. of HBF₄·Et₂O gave a diamagnetic S₂-bridged complex **3**. In addition, we detected hydrogen sulfide (H₂S) from a reaction of **3** with 10 eq. of HBF₄·Et₂O in EtCN at 90°C.

Keywords : Sulfite; Reduction Reaction; Dinuclear Complex; Ruthenium

当研究室では、窒素酸化物とそのオキソアニオンである一酸化窒素(NO)¹⁾および亜硝酸イオン(NO₂⁻)²⁾の還元サイクルを、二核ルテニウム錯体を用いてそれぞれ達成している。次のターゲットとして、亜硫酸イオン(SO₃²⁻)に注目している。本研究では、亜硫酸イオン(SO₃²⁻)から一酸化硫黄(SO)、さらに二硫化物イオン(S₂)へと段階的に還元させることに成功した。また、二硫化物イオンが架橋した錯体に、プロトン酸を反応させることで硫化水素(H₂S)にまで変換したので報告する。

常磁性の SO₃ 架橋錯体 **2** をプロトン酸の存在下で還元するために、錯体 **2** に対してそれぞれ 4 当量のプロトン酸(HBF₄·Et₂O)と還元剤([C₅Me₅]₂Fe)を CH₂Cl₂ 中室温で反応させたところ、反磁性の SO (κS,κO)架橋錯体 **1** が得られた(収率 32%)。次に、錯体 **1** とそれぞれ 2 当量の[C₅Me₅]₂Feと HBF₄·Et₂O を CH₂Cl₂ 中室温で反応させることにより、反磁性の S₂ 架橋錯体 **3** が得られた(収率 33%)。最後に、錯体 **3** に 10 当量 of HBF₄·Et₂O を EtCN 中 90°C で反応させることにより、硫化水素の検出に成功した(収率 23%)。溶媒を 1,2-dichloroethane や *o*-xylene に変更して同様の反応を行ったが、硫化水素は検出されなかった。

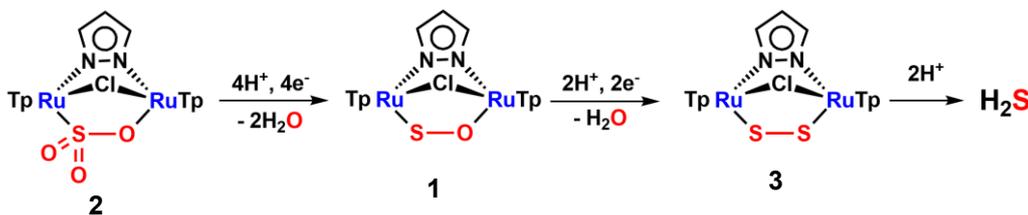


Figure 1. 二核ルテニウム錯体上での SO₃²⁻から H₂S への変換

- 1) Y. Arikawa, M. Onishi, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 268-478.
- 2) Y. Arikawa, Y. Otsubo, H. Fujino, S. Horiuchi, E. Sakuda, K. Umakoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 842-847.