

14-16族元素を有する多元素環状化合物の合成と構造

日大生産工(院)

○岩田明佳

日大生産工

藤井孝宜・平田光男

【緒言】

環状骨格にヘテロ原子を複数有する、多元素環状化合物は、特異な構造や電子系を有することから、新規な物性や機能の発現が期待されている。¹⁾ 最近、我々は、独自の合成方法により、非常に珍しい硫黄-窒素三重結合をもつ λ^6 -スルファンニトリル類の合成・単離に成功し、その化学的、物理的性質についての知見を集積している。なかでも、硫黄-窒素三重結合とイミノイリド結合を有する(HN)Ph₂S=CH-SPh₂(≡N) (**1**)は、両端窒素原子の求核性および中心炭素の酸性度を利用することにより、新規なN=S^{VI}=C=S^{VI}=N結合をもつ、ヘテロクムレン化合物を合成・単離することに成功した。²⁾ 今回、化合物**1**とジフェニルスズジクロリドとの反応を行ったところ、スズ原子を含む新規多元素環状化合物**2**の合成に成功し、さらにその分子構造をX線構造解析により明らかにしたので報告する。

【実験】

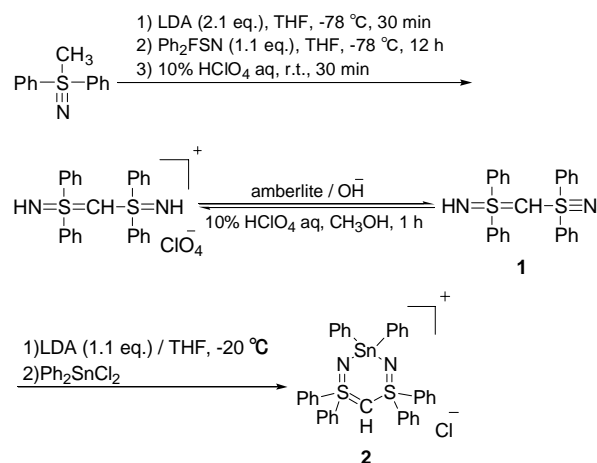
-20 °Cの化合物**1** (100.2 mg, 0.2420 mmol) のテトラヒドロフラン (THF) 溶液 (10 ml) にリチウムジイソプロピルアミド (LDA, 0.14 ml, 0.28 mmol) をゆっくりと加え、1時間反応させた後、ジフェニルスズジクロリド (85.6 mg, 0.2490 mmol) のTHF溶液 (1 ml) を加え、室温までゆっくり戻しながら一晩反応させた。反応液を濃縮後、得られた残渣を塩化メチレン/エー

テルで再結晶し、無色透明の結晶を90%の収率で得た。

m.p. 199-200 °C (decomp.), ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.18-7.23 (m, 6H), 7.31 (t, $J = 7.7$ Hz, 8H), 7.42 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H), 7.82 (d, $J = 7.7$ Hz, 8H), 8.06-8.08 (m, 4H), IR (KBr) 920 cm⁻¹ (S=N), Anal. Calcd. for C₃₇H₃₁ClN₂S₂Sn: C, 61.55; H, 4.33; N, 3.88; Found: C, 61.27; H, 4.43; N, 3.90.

【結果および考察】

化合物**1**は、メチル(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリル (Ph₂MeS≡N) の α -カルボアニオン体とフルオロ(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリル (Ph₂FS≡N) とを反応させ、過塩素酸処理した後、塩基性イオン交換樹脂Amberliteに通すことにより合成した。化合物**2**は、化合物**1**をTHF中、-20 °CでLDAと作用させ、その後、ジフェニルスズジクロリドと反応させることにより合成した (Scheme 1)。



Scheme 1

Synthesis and structure of multi-element cyclic compounds containing group 14-16 elements.

Sayaka IWATA, Takayoshi FUJII, and Mitsuo HIRATA

化合物**2**の同定は、¹H-NMR, IR, TOF-Massスペクトルおよび元素分析により行い、その分子構造については、単結晶X線構造解析により明らかにした。

単結晶X線構造解析の結果、スズ原子は、化合物**1**の2つの窒素原子と架橋し、さらに2つのフェニル基と塩素を有し、塩素と窒素原子がアピカル位を占めた歪んだ三方両錘構造を形成していることが分かった (Figure 1, 2)。

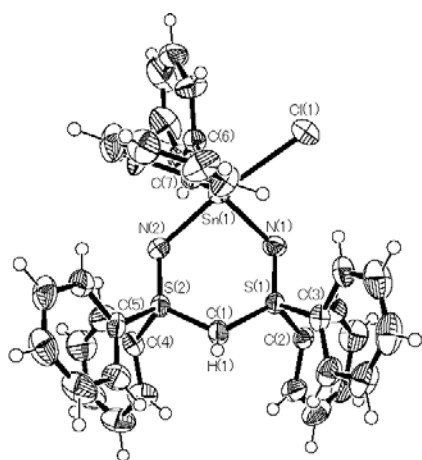


Figure 1. ORTEP drawing of **2** (front view).

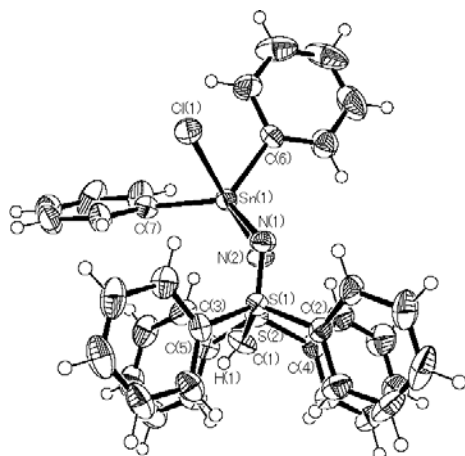


Figure 2. ORTEP drawing of **2** (side view).

また、Sn(1)およびC(1)原子は、N(1)-S(1)⋯S(2)-N(2)平面に対してそれぞれ49.9°, 23.4°と同じ側に折れ曲がった構造をしており、Sn(1)⋯C(1)間に空間的な相互作用が存在していることが示唆された。S(1)-N(1)およびS(2)-N(2)結合 (1.510(2), 1.507(3) Å) は、いずれも二重結合

性を示し、S-C(1)結合は、それぞれ1.687(3), 1.689(3) ÅとS-C単結合より短く、二重結合より長くなっていた。さらに、C(1)原子はsp²混成 (C(1)周りの結合角の和: 354.81°) を示すことから、S(1)-C(1)-S(2)結合は、イミノイリド構造を形成し、大きく分極していることが分かった。

【結論】

硫黄-窒素三重結合とイミノイリド結合を持つ化合物 (**1**) とジフェニルスズジクロリドとの反応を試みたところ、環構成元素に14-16族元素を有する新規環状化合物 ([Ph₂Sn-CN=(Ph₂S=CH-(Ph₂S=N-)]₂Cl)] **2**の合成に成功し、さらにその分子構造は、歪んだ三方両錘構造を持つスズ原子を含むボート型6員環構造であることがX線構造解析により明らかになった。

【今後の予定】

今後は、化合物**2**の反応性を検討するため、種々の親電子剤との反応を試みる。また、スズ-典型元素のトランスメタル化反応についても試み、様々な典型元素を有する多元素環状化合物を合成するとともに、得られた化合物の光学や電気化学的特性を調べ、新規な物性や機能の発現を模索する。

【参考文献】

- 1) T. Chivers in *A Guide to chalcogen-nitrogen chemistry*, World Science, New Jersey, 2005.
- 2) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, and T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2576 (2002)