

両端に硫黄-窒素三重結合を有する λ^6 -スルファンニトリルと有機スズ試薬との反応による環状および直鎖状分子の合成

日大生産工(院) ○横山 侑司
日大生産工 藤井 孝宜・平田 光男

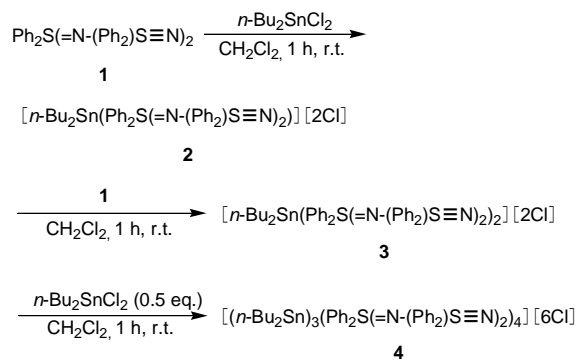
1. 緒言

硫黄-窒素結合は、硫黄原子の配位数、酸化数の違いにより単結合、二重結合および三重結合を形成するという性質をもっており、特に硫黄-窒素三重結合を有する化合物は、その高い反応性から前駆体として利用され、様々な鎖状、環状化合物やポリマーの合成が行われている。¹⁾ また、硫黄-窒素結合が連なった構造をとるポリチアジルは室温で $2.5 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と金属的な電気伝導性を有し、0.26 Kにおいては超伝導転移を起こすことが知られている。^{2),3)} この高分子は非常に注目を浴びたが、その前駆体とともに爆発性を有するためか実用化のみならず、その後の展開もほとんど行われなかった。しかしながら、非金属物質でありながら導電性を有する材料研究の先駆けとなった点では極めて重要な知見である。最近我々は、両末端に硫黄-窒素三重結合を有し、母体骨格が硫黄(VI)-窒素結合のみで構成される $\text{Ph}_2\text{S}(=\text{N}-(\text{Ph}_2)\text{S}=\text{N})_2$ (**1**)の合成に成功した。⁴⁾ この化合物**1**の両末端窒素原子は求核性を有することから、硫黄(VI)-窒素ユニットを含む有機-無機複合ポリマーを合成することが期待できる。本発表では、化合物**1**とスズ試薬との反応により、スズ架橋硫黄(VI)-窒素大分子の合成とその構造について明らかにしたので報告する。

2. 実験、結果および考察

化合物 **1** と二塩化ジブチルスズとを無水 CH_2Cl_2 中、室温で1時間反応させたところ、スズ原子を含む対応する新規環状化合物 $[\text{n-Bu}_2\text{Sn}$

$(\text{Ph}_2\text{S}(=\text{N}-(\text{Ph}_2)\text{S}=\text{N})_2)[2\text{Cl}]$ **2** を 93%の収率で得ることに成功した(Scheme 1)。化合物**2**の同定は、各種スペクトル測定および元素分析により行い、さらに分子構造をX線構造解析により明らかにした(Figure 1)。化合物**2**は、歪んだ8員環構造を有しており、スズ原子を中心とした立体化学は、塩素と窒素原子がアピカル位を占めた三方両錐型構造であった。また、環を構成する硫黄(VI)-窒素結合長は、その結合位置により三種の結合長 (av. 1.474, 1.572, 1.644 Å) を有することが分かった。また、化合物**1**と**2**を反応させたところ $[\text{n-Bu}_2\text{Sn}(\text{Ph}_2\text{S}(=\text{N}-(\text{Ph}_2)\text{S}=\text{N})_2)_2][2\text{Cl}]$ **3**の合成に成功し(Scheme 1, 収率93%)、さらに、この化合物**3**と二塩化ブチルスズとの反応により、 $[\text{(n-Bu}_2\text{Sn)}_3(\text{Ph}_2\text{S}(=\text{N}-(\text{Ph}_2)\text{S}=\text{N})_2)_4][6\text{Cl}]$ **4**の合成にも成功した (Scheme 1, 収率95%)。化合物**3**, **4**は、各種スペクトル測定及び元素分析により同定を行い、化合物**3**については、その分子構造をX線構造解析により明らかにした(Figure 2)。



Scheme 1

Synthesis of Cyclic and Linear Molecules from Reactions of λ^6 -sulfanitrile bearing Sulfur-Nitrogen Triple Bonds in Both Sides with Organotin Reagent.

Yuuji YOKOYAMA, Takayoshi FUJII, and Mitsuo HIRATA

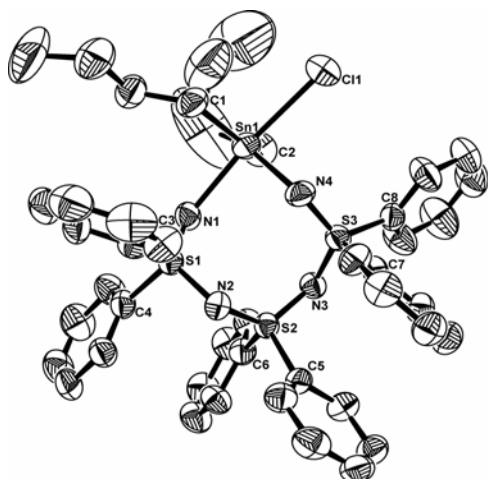


Figure 1. ORTEP drawing of **2** (Hydrogen atoms, Cl⁻ anion, trihydrate, and solvent molecule of CH₂Cl₂ are omitted for clarity.)

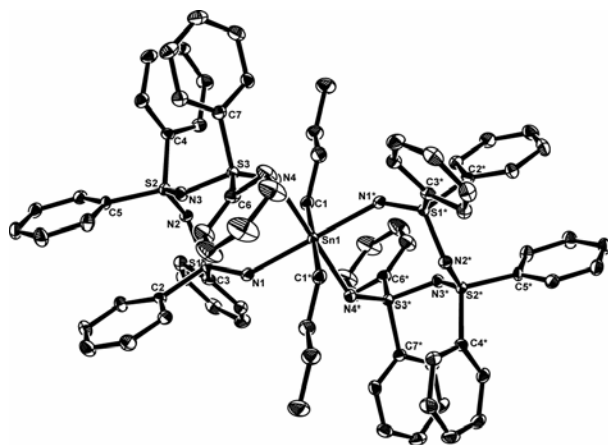


Figure 2. ORTEP drawing of **3** (Hydrogen atoms, 2Cl⁻ anions, tetrahydrate and solvent molecules of dimethanols are omitted for clarity.)

化合物**3**の構造はスズ原子を中心とした半分子解として得られ、スズ原子を中心として、二分子の化合物**1**が8の字型に結合した構造をとっていた。スズ周囲の立体化学は、スズ原子の超原子価に伴う八面体構造であり、環を構成している各硫黄(VI)-窒素結合長はその結合位置により、三種の結合長 (av.1.463(17), 1.560(19), 1.658(17) Å) を有することが分かった。また、これらの結合長は、化合物**1**の対応する硫黄(VI)-窒素結合長 (1.457(2), 1.550(2), 1.656(2) Å) と非常に近い値を示していることが分かった。⁴⁾ 興味深いことに、化合物**3**はジカチオン体であるにもかかわらず化合物**1**が二座配座した構造を示すことから、スズ-窒素結合の非常に早い解離-再結合の平衡状

態にあることが示唆された。このスズ-窒素結合間の解離-再結合平衡状態の存在は、¹H-NMR スペクトル解析において、得られたスペクトルが大きくブロードした形状をしていることから示されている。同様の理由から、化合物**2**, **4**についてもスズ-窒素結合間における解離-再結合の平衡状態の存在が示唆された。

3. まとめ、展望

化合物**1**を出発原料として、二塩化ブチルスズを反応させることにより、化合物**2-4**の合成に成功した。これら化合物の同定は各種スペクトル測定および元素分析により行い、化合物**2**, **3**についてはX線構造解析によりその分子構造まで明らかにした。化合物**2**, **3**の興味深い構造として、それぞれのスズ原子周囲の立体化学が三方両錘型構造、八面体構造を形成していることが分かり、さらに化合物**2-4**は、スズ-窒素結合の非常に早い解離-再結合の平衡状態にあることが示唆された。また、反応結果および生成物の構造から、化合物**1**の両末端窒素原子の求核性は分子のカチオン化および拡大によっても失われていないことが確認された。以上のことから、本研究の展望としては同方法によるさらなる分子拡大を行い、その反応機構、分子構造および反応性を明らかにするとともに、スズ原子のトランスメタル化反応を行うことで種々の典型元素を組み込んだ化合物の合成について検討する。

「参考文献」

- 1) a) O. Glemser and R. Mews, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 883 (1980). (b) T. Fujii, T. Fujimori, S. Miyoshi, S. Murotani, M. Ohkubo, and T. Yoshimura, *Heteroat. Chem.*, **12**, 263 (2001). (c) T. Yoshimura, T. Fujii, S. Murotani, S. Miyoshi, T. Fujimori, M. Ohkubo S. Ono, and H. Morita, *J. Organomet. Chem.*, **611**, 272 (2000).
- 2) A. G. McDiarmid, C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. F. Garite, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Commun.*, 476 (1975).
- 3) M. J. Cohen, A. F. Garite, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, C. N. Mikulski, M. S. Saran, and J. Kleppinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3844 (1976).
- 4) T. Fujii, M. Kanno, M. Hirata, and T. Fujimori, *Inorg. Chem.* in press.