

4-*tert*-ブチルフェニル基を有するジスルファンニトリル化合物の合成と
14 族ハロゲン化物との反応による環状化合物の合成

日大生産工(院) ○鈴木 康仁
日大生産工 藤井 孝宜

1 緒言

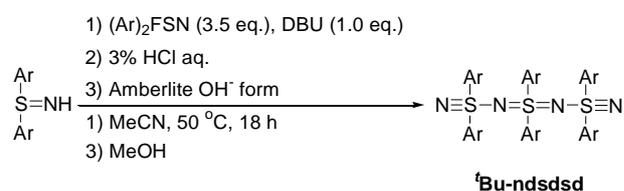
近年, 有機化学分野の急速な発展に伴い, ヘテロ元素を含む多種多様な元素を標的とした有機元素化学が進展し, 超原子価化合物や多元素環状化合物などの新規化合物が数多く合成されている¹⁾。これらの新規化合物は, 特異な構造, 電子状態および結合形態を有するため, 有機導電性化合物や有機磁性体などの先端材料となり得るだけでなく, 合成化学における新規な反応活性種としても期待されている。

当研究室では, この有機元素化学の観点から, 分子内に硫黄-窒素三重結合を有するスルファンニトリル化合物を研究対象としており, この特異な新結合による新物性の発現を目指している。本研究では, ジスルファンニトリル化合物であり, 分子骨格が硫黄, 窒素原子のみから成るビス[ニトリロ(ジフェニル)-λ⁶-スルファンニル]ジフェニルスルホジイミド(ndsdsd)²⁾を鍵化合物として用い, ndsdsd の汎用性を高めるため, 種々の有機溶媒への溶解性の向上を目的に, 4-*tert*-ブチルフェニル基を有する^tBu-ndsdsd の合成を行ったので報告する。また, ndsdsd および^tBu-ndsdsd と 14 族ハロゲン化物 R₂ECl₂ (R = Me, Ph; E = Ge, Sn, Pb) との反応による環状化合物 **1a-3** を合成し, 環状ゲルマニウムおよびスズ化合物については, X 線構造解析によってそれらの分子構造を明らかにしたので併せて報告する。

2 結果および考察

2.1 ^tBu-ndsdsd の合成

アルゴン雰囲気下, 既知の方法³⁾により合成した Ar₂S=NH (Ar = *p*-^tBu-Ph) と 3.5 当量の (Ar)₂FS=N とを当量の DBU 存在下で反応させた。反応終了後, 3% 塩酸水溶液を加え, ベンゼンで抽出を行い濃縮することで, 褐色粉末を得た。これをベンゼン/ヘキサンの二液再結晶により精製した後, 塩基性イオン交換樹脂 Amberlite で処理することにより, 白色粉末を得た(収率 40%) (Scheme 1)。



Scheme 1

2.2 環状化合物 **1a-3** の合成

アルゴン雰囲気下, 既知の方法²⁾により合成した ndsdsd と当量のジクロロジメチルゲルマニウム Me₂GeCl₂ とを脱水ジクロロメタン中, 室温で 1 時間反応させたところ, ndsdsd の片方の末端窒素がゲルマニウム原子に配位した不安定な鎖状化合物が生成し, 環化が進行しなかった。そこで, 2 当量のトリフルオロメタンスルホン酸銀 TfOAg を加え, 脱塩素化を伴った環化反応を行うことにより, 4 配位の環状ゲルマニウム化合物 [Me₂Ge(ndsdsd)]₂TfO (**1a**) を 85% の収率で得た (Scheme 2)。化合物 **1a** に, 当量の ndsdsd を加えたところ, ゲルマニウム原子に ndsdsd が 2 つ配位した [Me₂Ge(ndsdsd)₂]₂TfO

