

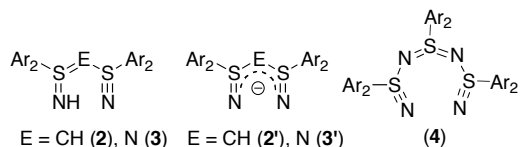
高選択的分離を指向した機能性材料の創製

—新規スルファンニトリル配位子の設計と合成—

日大生産工 ○藤井 孝宜・平田 光男

1 緒言

硫黄-窒素三重 (S≡N) 結合を有する λ^6 -スルファンニトリル類は非常に珍しい化合物であり、このような化合物の存在はあまり認識されていない。これまでにフルオロ- λ^6 -スルファンニトリル (FS≡N) やトリフルオロ- λ^6 -スルファンニトリル (F₃S≡N) のような含フッ素化合物として少し知られていたが¹⁾、有機化合物としてはその合成法がなかったためか殆ど研究が行われていなかった。最近我々は、*S, S*-ジフェニル-*N*-ハロスルフィミドをフッ化物イオンと反応させることにより、対応するフルオロ (ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリル (Ph₂FS≡N) (1) を得る方法を初めて見出し、さらに化合物 1 より、種々の官能基を有する λ^6 -スルファンニトリルの合成に成功し、それらの反応性や構造について興味ある知見を蓄積している²⁾。本プロジェクト研究では、有価金属の高選択的分離並びに微量分析が可能な新規配位子を開発することを目的に、硫黄-窒素三重結合の窒素原子の配位能力を活用し、さらに末端にイミン窒素を備え持つ新規スルファンニトリル配位子 2, 3 および両端に S≡N 結合を有する配位子 4 を設計・合成する。配位子 2-4 は、硫黄上に様々なアリアル基が導入できることから、チューニング機能を持った中性およびアニオン性 (2', 3') キレート剤として利用できることが期待できる。本発表では、新規配位子 2-4 の合成方法について主に報告する。



2 実験

ジフェニルスルフィイミド, ジフェニルスルフィミド, フルオロ (ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリル (1), メチル (ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリルは、既知の方法で合成した²⁾。

2.1 Ph₂(HN=)S=CH-(Ph₂)S≡N (2) の合成

メチル (ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリル (4.0 mmol) の -78 °C, テトラフラン (THF) 溶液にリチウムジイソプロピルアミド (8.4 mmol) を滴下し, 30分間攪拌した。化合物 1 の THF 溶液を反応溶液に加え 12 時間攪拌後, 室温まで昇温した。反応を 10% 過塩素酸で停止し, ジクロロメタンで抽出した。溶媒除去後, 得られた化合物をエタノール/エーテル混合液で再結晶することにより, 化合物 2 の過塩素酸塩を 66% の収率で得た。次に, 得られた過塩素酸塩をメタノールに溶解し, 塩基性イオン交換樹脂 (Amberlite IRA-410) で処理することにより, 化合物 2 を 98% の収率で得た。

2.2 Ph₂(HN=)S=CH-(Ph₂)S≡N (3) の合成

ジフェニルスルホジイミドのナトリウム塩 (3.0 mmol) と化合物 1 とをベンゼン還流条件下で 12 時間反応させた。反応終了後, 酸処理を行い, 化合物 3 の過塩素酸塩を得た後, 塩基性イオン交換樹脂 (Amberlite IRA-410) で処理し, アセトン/ヘキサンで再結晶することにより, 化合物 3 を 70% の収率で得た。

2.3 Ph₂S(=N-(Ph₂)S≡N)₂ (4) の合成

ジフェニルスルフィイミド (1.0 mmol) と 5 当量の化合物 1 とを 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカ-7-エン存在下, アセトニトリル中, 50 °C で 18 時間反応させた。反応終了後, 酸処理を行い, 化合物 4 の過塩素酸塩を得た後, 塩基性イオン交換樹脂 (Amberlite IRA-410) で処理することにより, 化合物 4 を 97% の収率で得た。

Design and Synthesis of Novel Functional Materials
Directed toward High Selective Separation

— Design and Synthesis of Novel Sulfanenitrile Ligands —

Takayoshi FUJII and Mitsuo HIRATA

3 結果と考察

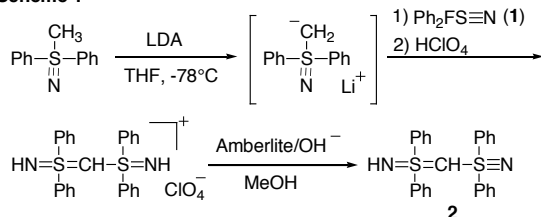
3.1 新規スルファンニトリル二座配位子の設計

硫黄-窒素三重結合を配位部位に活用した新規スルファンニトリル配位子は、現在、配位化学の分野で数多く用いられている β -ジケトン、 α -エナミノケトン、および β -ジケチミン二座配位子をモチーフとして、化合物 **2**, **3** を設計した。また、両端にチアジル基 ($S\equiv N$) をもち、配位金属のサイズ効果を考慮した化合物 **4** を設計した。

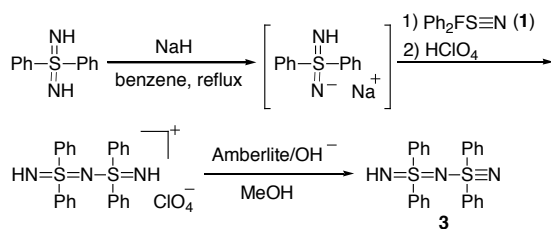
3.2 二座配位子 **2-4** の合成

化合物 **2-4** の合成は、フッ素原子と容易に置換が可能であるフルオロ- λ^6 -スルファンニトリル **1** を鍵化合物として行った。すなわち、化合物 **2** は、メチル(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリルの α -炭素の反応性を利用し、また、化合物 **3** は、ジフェニルスルフィイミノアニオンと化合物 **1** とを反応させることにより合成を行った (Scheme 1, 2)。

Scheme 1



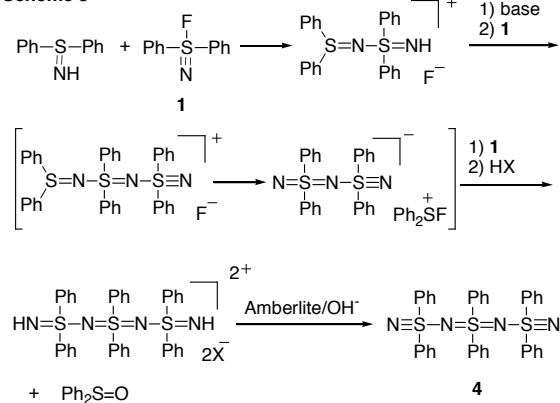
Scheme 2



次に、化合物 **4** の合成を検討した。化合物 **4** は、化合物 **1** と化合物 **3** とをアセトニトリル中、 40°C で反応させることにより、57%の収率で得ることができたが、興味深いことに、 $\text{Ph}_2\text{S}=\text{N}-(\text{Ph})_2\text{S}\equiv\text{N}$ (**5**) と過剰量の化合物 **1** とを反応させることで、化合物 **4** が得られた (収率 12%)。化合物 **5** は、ジフェニルスルフィミドと化合物 **1** との反応から合成できることから³⁾、この反応で化合物 **1** を大過剰にすることで、1 ポット反応で化合物 **4** を得ることが期待できる。実際、ジフェニルスルフィミドと 5 当量の化合物 **1** とをアセトニトリル中、 50°C で 48 時間反応させ、酸抽出処理により副生成物を除いた後、塩基性イオン交換樹脂で処理することにより、化合物 **4** が 54%の収

率で得られた。反応機構について、種々検討したところ、反応途中で生成する共役酸が反応を阻害することが分かった。そこで、反応系中に 1,8-ビスクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンを加え同条件下で 18 時間反応を行ったところ、目的生成物 **4** を 97%の収率で得ることに成功した (Scheme 3)。

Scheme 3



化合物 **2-4** の同定は、 ^1H -, ^{13}C -NMR, IR および、元素分析により行い、さらに化合物 **3**, **4** の分子構造を X 線構造解析により明らかにした。

現在、化合物 **2-4** をキレート剤とし、種々の遷移金属との錯形成について検討しているため、その結果についても報告する。

4 まとめ

硫黄-窒素三重結合を鍵とする新規二座配位子 **2-4** を設計し、それらの合成方法を確立した。今後は、得られた配位子と各種遷移金属との錯形成を試みると共に、得られた錯体の安定度定数や酸化還元電位を測定し、化学種変換分離システムや水性二相高速交流クロマトグラフィーの有効なキレート剤としての探究を行う。

「参考文献」

- 1) O. Glemser and R. Mews, *Angew. Chem., Int. Ed.* **19**, 833 (1980).
- 2) T. Fujii and T. Yoshimura, et al., *Chem. Lett.*, **2002**, 1000, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 6151 (2001), *Tetrahedron Lett.*, **42**, 5041 (2001), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 945 (2001), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1629 (1998), *J. Org. Chem.*, **62**, 3810 (1997).
- 3) M. Ohkubo, T. Fujii, S. Ono, H. Morita, T. Yoshimura, E. Horn, and S., *Chem. Lett.* **1997**, 153.