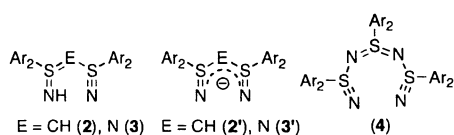


## 1. 緒言

硫黄-窒素三重 (S≡N) 結合を有する $\lambda^6$ -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- $\lambda^6$ -スルファンニトリル (FS≡N) やトリフルオロ- $\lambda^6$ -スルファンニトリル (F<sub>3</sub>S≡N) のような含フッ素化合物として少し知られていたが<sup>1)</sup>, 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)- $\lambda^6$ -スルファンニトリル (Ph<sub>2</sub>FS≡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 $\lambda^6$ -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<sup>2)</sup>。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誘導化試剤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, 硫黄上に様々なアー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キレート剤 (2', 3') として利用できることが期待できる。

本年度は, 新規配位子 2-4 の合成と得られた配位子の配位能について検討した。金属としては, 生成物の NMR での評価を容易にするため, 有機スズ試薬を用いた。



## 2. 実験

## 2. 1. 分析

核磁気共鳴スペクトル分析は, Bulker 製 Avance-400S 装置を使用し, 溶媒はクロロホルム-*d* (CDCl<sub>3</sub>) を内部標準はテトラメチルシランを用いた。赤外吸収スペクトル分析は, Bio-Rad 製 FTS-60 を使用し, KBr 錠剤法により測定した。X線構造解析は, Rigaku 製 AFC7R または RAXIS-RAPID を用いて測定を行い, 構造解析は, teXsan, CrystalStructure または SHELXL-97 を用いた。

## 2. 2. 合成

*N*-トシルジフェニルスルフィミド, ジフェニルスルフィミド, フルオロ(ジフェニル)- $\lambda^6$ -スルファンニトリル (1), メチル(ジフェニル)- $\lambda^6$ -スルファンニトリルは, 既知の方法で合成した<sup>2)</sup>。

2. 2. 1. Ph<sub>2</sub>(HN=)S=CH-(Ph<sub>2</sub>)S≡N (2) の合成

メチル(ジフェニル)- $\lambda^6$ -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: m.p. 155—156 °C; (decomp.); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.34—7.42 (m, 12H), 7.91—8.01 (m, 8H); IR (KBr): 3051, 1261, 926 cm<sup>-1</sup>; Anal. Calcd for C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C, 72.43; H, 5.35; N, 6.76. Found: C, 72.36; H, 5.38; N, 6.77.

2. 2. 2. Ph<sub>2</sub>(HN=)S=CH-(Ph<sub>2</sub>)S≡N (3) の合成

ジフェニルスルホジ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。

3: m.p. 143—144 °C;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.38—7.46 (m, 12H), 7.99—8.02 (m, 8H);  $^{13}\text{C}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  126.8, 128.8, 131.6, 147.0; IR (KBr) 3055, 1287, 1074, 958  $\text{cm}^{-1}$ ; Anal. Calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}_2$ : C, 69.36; H, 5.09; N, 10.11. Found: C, 69.34; H, 5.17; N, 10.12.

## 2. 2. 3. $\text{Ph}_2\text{S}(\text{=N}-(\text{Ph}_2)\text{S}=\text{N})_2$ (4) の合成

ジフェニルスルフィミド (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。

4: m.p. 139—140 °C (decomp. dihydrate);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.23—7.30 (m, 12H), 7.36 (t,  $J = 7.9$  Hz, 4H), 7.49 (t,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 7.86—7.91 (m, 12H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  126.7, 128.4, 128.6, 129.0, 130.6, 133.2, 138.7, 150.1; IR (KBr) 3373, 1313, 1170, 1157, 1045, 1017, 991  $\text{cm}^{-1}$ ; Anal. calcd for  $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_3$ : C, 66.43; H, 5.27; N, 8.61. Found: C, 66.25; H, 5.24; N, 8.60.

## 2. 2. 4. 化合物 2, 3 とジフェニルスズジクロリドとの反応

化合物 2 または 3 (0.50 mmol) の -20 °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 (0.55 mmol) を滴下し、30 分間攪拌した。その後、ジフェニルスズジクロリド (0.55 mmol) の THF 溶液を反応溶液に加え室温まで昇温した。反応終了後、溶媒を濃縮し得られた残渣を再結晶することにより精製を行った。

5: Yield 89%; m.p. 139—140 °C (decomp.);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  4.78 (s, 1H), 7.18—7.23 (m, 6H), 7.31 (t,  $J = 7.7$  Hz, 8H), 7.42 (t,  $J = 7.7$  Hz, 4H), 7.82 (d,  $J = 7.7$  Hz, 8H), 8.06—8.08 (m, 4H); IR (KBr) 3049, 1200, 1174, 921  $\text{cm}^{-1}$ ; Anal. calcd for  $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{S}_3\text{Sn}$ : C, 61.56; H, 4.33; N, 3.88. Found: C, 61.27; H, 4.43; N, 3.90.

Crystal data of 5:  $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{S}_3\text{Sn}$ , with Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71069$  Å) radiation:  $MW = 721.93$ , monoclinic  $a = 8.953(1)$ ,  $b = 11.099(2)$ ,  $c = 16.450(2)$  Å,  $\beta = 100.785(5)^\circ$ ,  $V$

$= 1605.8(5)$  Å $^3$ ,  $T = 296$  K, space group Pc (no. 7),  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 10.38$   $\text{cm}^{-1}$ , 15157 reflections measured, 13493 unique ( $R_{\text{int}} = 0.049$ ).  $R = 0.033$ ,  $R_w = 0.037$ , GOF = 1.035.

6: Yield 92%; m.p. 123—125 °C (decomp.);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.16—7.20 (m, 6H), 7.30 (t,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 7.41 (t,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 7.84—7.86 (br, 8H), 8.08 (dd,  $J_1 = 7.6$  Hz,  $J_2 = 2.0$  Hz, 4H); IR (KBr) 3057, 1443, 1240, 1071, 938, 689, 520  $\text{cm}^{-1}$ .

Crystal data of 6:  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{ClN}_3\text{S}_3\text{Sn}$ , with Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71069$  Å) radiation:  $MW = 722.92$ , triclinic,  $a = 9.988(1)$ ,  $b = 17.227(2)$ ,  $c = 9.800(2)$  Å,  $\alpha = 101.551(1)^\circ$ ,  $\beta = 100.785(5)^\circ$ ,  $\gamma = 95.53(1)^\circ$ ,  $V = 1624.9(4)$  Å $^3$ ,  $T = 296$  K, space group P-1 (no. 2),  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 10.27$   $\text{cm}^{-1}$ , 9941 reflections measured, 9440 unique ( $R_{\text{int}} = 0.015$ ).  $R = 0.027$ ,  $R_w = 0.040$ , GOF = 1.03.

## 2. 2. 5. 化合物 4 とジブチルスズジクロリドとの反応

化合物 4 (0.50 mmol) とジブチルスズジクロリド (0.50 mmol) とをジクロロメタン (2.0 ml) 中、室温で 1 時間反応させた。溶媒除去後、ジクロロメタン-ヘキサンで再結晶することで白色結晶を得た (収率 93%)。

7: m.p. 119 °C (dihydrate);  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.79 (t,  $J = 7.6$  Hz, 6H), 1.15 (sex,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 1.29 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 1.57 (quin,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 7.44—7.50 (m, 12H), 7.54—7.62 (m, 6H), 7.72—7.74 (m, 4H), 7.86—7.88 (m, 8H); IR (KBr) 3060, 2956, 2924, 1577, 1473, 1445, 1282, 984  $\text{cm}^{-1}$ ; Anal. calcd for  $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_3\text{Cl}_2\text{Sn}$ : C, 55.35; H, 5.49; N, 5.87. Found: C, 55.22; H, 5.72; N, 5.84.

Crystal data of 7:  $\text{C}_{45}\text{H}_{54}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_3\text{Sn}$ , with Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71069$  Å) radiation:  $MW = 1039.59$ , triclinic,  $a = 10.767(5)$ ,  $b = 10.841(4)$ ,  $c = 22.124(7)$  Å,  $\alpha = 100.345(13)^\circ$ ,  $\beta = 97.966(15)^\circ$ ,  $\gamma = 108.155(15)^\circ$ ,  $V = 1624.9(4)$  Å $^3$ ,  $T = 120$  K, space group  $\text{Po}(1)$  (no. 2),  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 10.27$   $\text{cm}^{-1}$ , 23249 reflections measured, 10666 unique ( $R_{\text{int}} = 0.032$ ).  $R = 0.028$ ,  $R_w = 0.066$ , GOF = 1.13.

## 3. 結果と考察

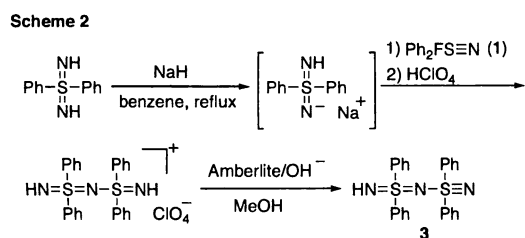
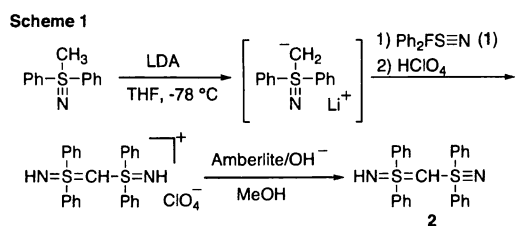
### 3. 1. 新規スルファンニトリル二座配位子の設計

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  $\beta$ -ジケトン、 $\alpha$ -エナミノケトン、および $\beta$ -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、両端にチアジリ基(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。

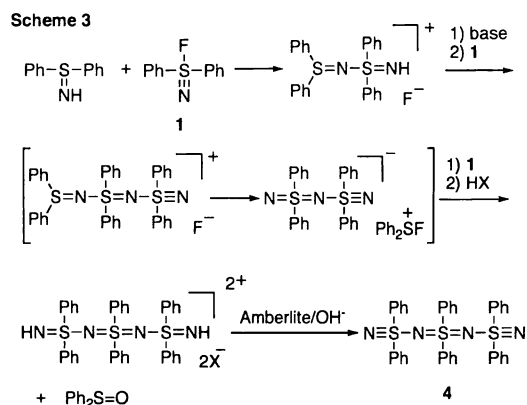
### 3. 2. 二座配位子 2-4 の合成

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- $\lambda^6$ -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)- $\lambda^6$ -スルファンニトリルの  $\alpha$ -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)。



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  $^\circ\text{C}$  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<sup>3)</sup>、この反応で化合物 1 を大過剰に用いると、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  $^\circ\text{C}$  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

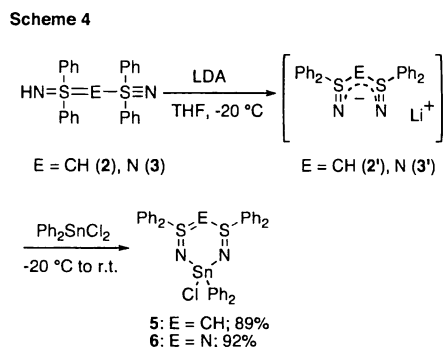
成する共役酸が反応を阻害することが分かった。そこで、反応系中に 1, 8-ビスクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンを加え同条件下で 18 時間反応を行った結果、目的生成物 4 を 97%の収率で得ることに成功した (Scheme 3)<sup>4)</sup>。



### 3. 3. 配位子 2-4 と有機スズ試薬との反応

配位子 2-4 の両端窒素原子が 2 座配座することを検証するため、NMR での評価が可能な 14 族金属であるスズ原子を用いて、錯形成反応を試みた。

まず、化合物 2 と有機スズ試薬との反応は、化合物 2 を塩基で処理することにより、アニオン性配位子を調整し、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、目的化合物を 89%の収率で得ることに成功した (Scheme 4)。得られた化合物の同定は、各種スペクトルおよび元素分析により行い、さらに分子構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした (Figure 1)。構造解析の結果、予期したように化合物 2 の両端窒素原子が、スズ原子に配位した 6 員環構造を形成していることが分かった。



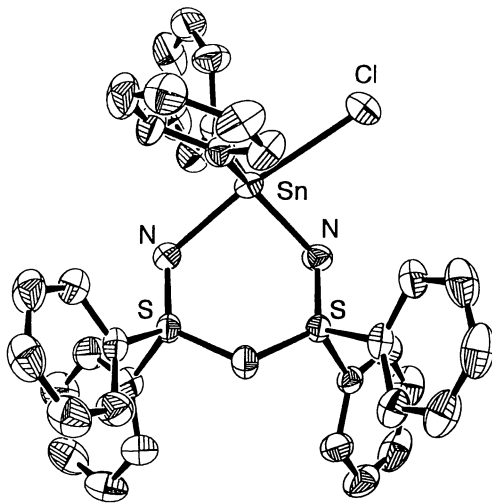


Figure 1. ORTEP drawing of 5 [50% probability thermal ellipsoids; all hydrogen atoms are omitted for clarity].

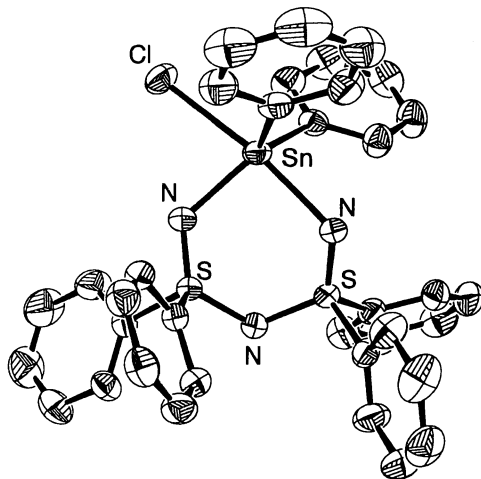
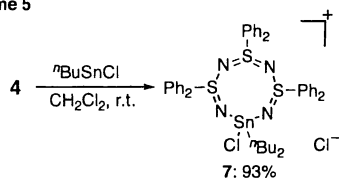


Figure 2. ORTEP drawing of 6 [50% probability thermal ellipsoids; all hydrogen atoms are omitted for clarity].

Scheme 5



また、化合物 3 においても同条件下で、ジフェニルスズジクロリドと反応させたところ、予期した化合物 6 を 92% の収率で得ることができた (Scheme 4, Figure 2)。

次に、化合物 4 とジブチルスズジクロリドとをジクロロメタン中、室温で 1 時間反応させること

により、両端のニトリロ窒素が 1 つのスズ原子に配位した 8 員環化合物が 93% の収率で得られた (Scheme 5, Figure 3)。

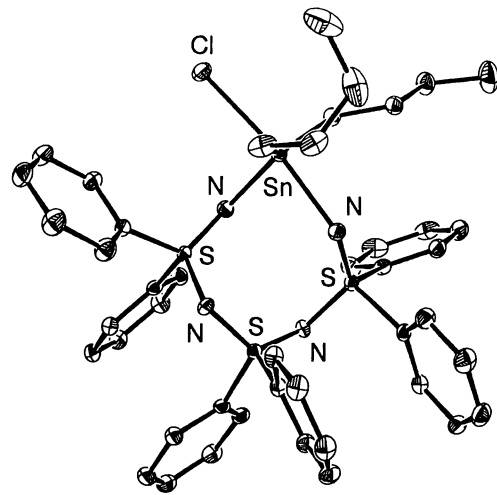


Figure 3. ORTEP drawing of 7 [50% probability thermal ellipsoids; all hydrogen atoms, chloride anion, dichloromethane, and dihydrate are omitted for clarity].

#### 4. 結言

本研究課題では、有価金属の高選択的分離並びに微量分析が可能な誘導化試剤を開発することを目的に、2 座キレート配位子 2-4 を設計し、その合成に成功した。また、得られた配位子の錯形成能および構造を理解するため、有機スズ試薬との反応を試みたところ、配位子 2-4 の末端窒素がスズ原子に配位した環状化合物 5-7 が高収率で得られ、それらの分子構造を各種スペクトルおよび単結晶構造解析により明らかにした。

#### 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. Hom, and S. Sato, *Chem. Lett.*, **1997**, 153.
- 4) T. Fujii, M. Kanno, M. Hirata, T. Fujimori, and T. Yoshimura, *Inorg. Chem.*, **44**, 8653 (2005).