

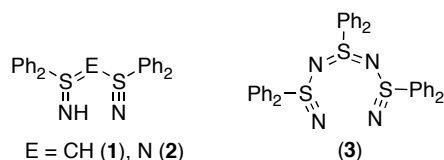
高選択的分離を指向した機能性材料の創製

—新規スルファンニトリル配位子の錯形成について—

日大生産工 ○藤井 孝宜・平田 光男

1 緒言

本プロジェクト研究では、新しい配位子の設計および合成を行い、これを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として利用することを目的としている。新規配位子としては、我々がすでに合成・単離に成功した硫黄-窒素三重 (S≡N) 結合を有する化合物 (λ^6 -スルファンニトリル) を鍵化合物とする。この S≡N 結合は、極めて希な結合であり、その化学ならびに物理的性質は非常に興味が持たれる。昨年度までに我々は、末端に S≡N 結合と S=NH 結合を備え持つ新規スルファンニトリル配位子 **1**, **2** と両端に S≡N 結合を有する配位子 **3** の合成に成功している。また、得られた配位子と有機スズ試薬との反応では、配位子 **1—3** の末端窒素がスズ原子に配位した 6, 8 員環化合物が高収率で得られ、これらの結果より配位子 **1—3** は 2 座キレート配位子として利用できることを明らかにしている¹⁾。



平成 18 年度は、新規スルファンニトリル配位子 **1—3** を遷移金属に対する分離誘導化試剤として活用するため、各種金属錯体の合成および、それらのキャラクタリゼーションと金属キレートの抽出挙動について検討している。今回、配位子 **3** と Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(III) との 8 員キレート錯体の合成と分子構造および、物性について明らかにしたので報告する。

2 実験

2.1 合成

既知の方法で合成した配位子 **3** と各種金属塩化物 (MCl₂ (M = Co, Ni, Cu) および FeCl₃) とをメタノール中、種々の反応比で反応させた。溶媒濃縮後、メタノール/エーテルまたは塩化メチレン/エーテルで再結晶することにより、各種金属錯体 ([MCl₂·**3**], [M·**3**]₂[2Cl]), [FeCl₂·**3**][Cl] および [FeCl·**3**]₂[2Cl]) が得られた。

2.2 単結晶 X 線構造解析

各金属錯体の X 線回折測定は Rigaku 製 RAXIS-RAPID を用いて測定を行い、構造解析は SHELXL-97 プログラムを用いて行った。

2.3 安定度定数

高濃度の各金属錯体 ([MCl₂·**3**], [M·**3**]₂[2Cl]), 金属塩化物 (MCl₂, M=Co, Ni, Cu) および配位子 **3** の UV-vis スペクトルを測定し、安定度測定に最適な波長を決定し、その波長での各金属錯体の検量線を作成した。[MCl₂·**3**] と [M·**3**]₂[2Cl] 錯体の安定度定数の測定は、[MCl₂]:[**3**] = 100:1 および 1:100 のメタノール溶液をそれぞれ調整してスペクトルを測定し、その時の吸光度により、各金属錯体の濃度を計算し、式(1)より安定度を算出した。

$$\beta_n = [ML_n]/[M][L]^n \quad (1)$$

2.4 サイクリックボルタンメトリー

各金属錯体の電位は、ポテンションスタットに ALS 製[H]CH Instruments 600 B, 参照電極に Ag/Ag⁺ (TBAP/CH₃CN), 作用電極にグラシーカーボンを使用し、各金属錯体を 0.1

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

— Complexation of Novel Sulfanenitrile Ligands with Transition Metals —

Takayoshi FUJII and Mitsuo HIRATA

M テトラエチルアンモニウム過塩素酸塩 (TEAP) /CH₂Cl₂ 支持電解質溶液に溶解 (0.5 × 10⁻³ M) して N₂ 雰囲気下で測定した。

3 結果と考察

3.1 合成

5 当量の各金属塩化物 (MCl₂, M = Co, Ni, Cu および FeCl₃) のメタノール溶液に配位子を室温で加え攪拌したところ, それぞれ対応する [MCl₂·3] 錯体の青色 (M = Co, Ni), 黄色 (M = Cu) および [FeCl₂·3][Cl] 錯体の黄色の固体としてほぼ定量的に得られた。次に, 配位子 **3** が複数配位した錯体を得るため, 各金属塩化物と 5 当量の配位子 **3** とをメタノール中, 室温で反応させた結果, それぞれ対応する [M·3₂][2Cl] 錯体の青色 (M = Co, Ni), 緑色 (M = Cu) および [FeCl·3₂][2Cl] 錯体の黄色の固体がほぼ定量的に得られた。

3.2.1 [MCl₂·3] 錯体および [FeCl₂·3][Cl] の分子構造

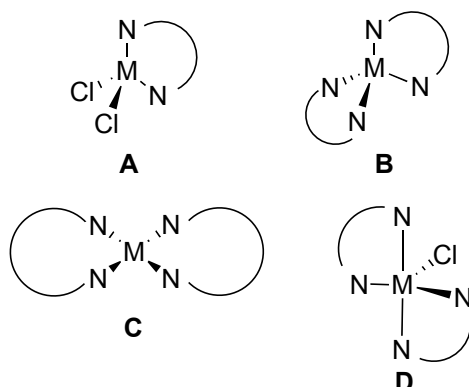


Figure 1. Structural representation of complexes.

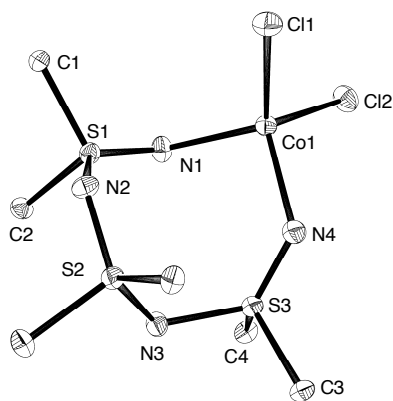


Figure 2. ORTEP drawing of [CoCl₂·3] [50% probability thermal ellipsoids; H and C atoms (apart from the C α atoms of the phenyl rings) have been omitted for clarity.

Table 1. Selected bond distances (Å) and angles (°) for [MCl₂·3] (M = Co(II), Ni(II), Cu(II)) and [FeCl₂·3][Cl]

	[CoCl ₂ ·3]		[NiCl ₂ ·3]
Co1-N1	1.982(2)	Ni1-N4	1.9586(14)
Co1-N4	2.003(2)	Ni1-N4	1.9736(14)
Co1-Cl1	2.2810(7)	Ni1-Cl1	2.2687(5)
Co1-Cl2	2.2810(7)	Ni1-Cl2	2.2659(5)
S1-N1	1.468(2)	S1-N1	1.4702(14)
S3-N4	1.468(2)	S3-N4	1.4719(13)
Cl1-Co1-Cl2	111.60(3)	Cl1-Ni1-Cl2	117.019(19)
Cl1-Co1-N1	112.09(6)	Cl1-Ni1-N1	108.50(4)
Cl1-Co1-N4	112.27(6)	Cl1-Ni1-N4	111.58(4)
Cl2-Co1-N1	112.64(6)	Cl2-Ni1-N1	113.99(4)
Cl2-Co1-N4	108.46(6)	Cl2-Ni1-N4	106.26(4)
N1-Co1-N4	99.13(8)	N1-Ni1-N4	97.81(6)
N1-S1-N2	121.37(11)	N1-S1-N2	121.23(7)
N1-S1-C1	111.62(11)	N1-S1-C1	116.42(8)
N1-S1-C7	115.34(12)	N1-S1-C7	111.07(8)
N4-S3-N3	124.26(10)	N4-S3-N3	124.56(7)
N4-S3-C3	109.63(12)	N4-S3-C3	109.35(8)
N4-S3-C4	117.44(12)	N4-S3-C4	117.58(8)
Co1-N1-S1	124.68(12)	Ni1-N1-S1	125.69(8)
Co1-N4-S3	128.19(13)	Ni1-N4-S3	128.87(8)
	[CuCl ₂ ·3]		[FeCl ₂ ·BSSD][Cl]
Cu1-N1	1.9503(13)	Fe1-N1	1.906(3)
Cu1-N4	1.9386(12)	Fe1-N4	1.918(3)
Cu1-Cl1	2.2677(5)	Fe1-Cl1	2.1895(15)
Cu1-Cl2	2.2756(5)	Fe1-Cl2	2.2144(14)
S1-N1	1.4717(14)	S1-N1	1.486(4)
S3-N4	1.4699(13)	S3-N4	1.477(4)
Cl1-Cu1-Cl2	104.954(18)	Cl1-Fe1-Cl2	111.01(5)
Cl1-Cu1-N1	104.96(4)	Cl1-Fe1-N1	108.76(11)
Cl1-Cu1-N4	125.98(4)	Cl1-Fe1-N4	112.22(11)
Cl2-Cu1-N1	125.96(4)	Cl2-Fe1-N1	112.79(11)
Cl2-Cu1-N4	101.06(4)	Cl2-Fe1-N4	106.08(11)
N1-Cu1-N4	96.25(6)	N1-Fe1-N4	105.89(12)
N1-S1-N2	120.69(7)	N1-S1-N2	117.81(18)
N1-S1-C1	116.92(8)	N1-S1-C1	114.5(2)
N1-S1-C2	110.57(7)	N1-S1-C2	110.7(2)
N3-S3-N4	125.01(6)	N3-S3-N4	122.96(19)
N4-S3-C3	109.42(8)	N4-S3-C3	110.14(19)
N4-S3-C4	116.40(7)	N4-S3-C4	114.9(2)
Cu1-N1-S1	125.78(8)	Fe1-N1-S1	125.1(2)
Cu1-N4-S3	128.03(8)	Fe1-N4-S3	132.5(2)

The atom labeling scheme is shown in Figure 2.

各構造の模式図を Figure 1 に, [MCl₂·3] (M = Co(II), Ni(II), Cu(II)) および, [FeCl₂·3][Cl] 錯体の主な結合長, 結合角を Table 1 に示した。また, [CoCl₂·3] の ORTEP 図を Figure 2 に示した。

各金属錯体の単結晶を X 線回折で測定した結果, いずれの錯体においても, 配位子 **3** の二つの末端 N 原子が金属に配位した 8 員キレート環を形成していることが明らかとなった。

各金属錯体の金属を中心とした構造は, 四

面体構造 **A** であった。 $[\text{MCl}_2 \cdot \mathbf{3}]$ 錯体の金属を中心した立体化学は、N–M–N 結合角 (Co: 99.13(8)°, Ni: 97.81(6)°, Cu: 96.25(6)°) が、正四面体の結合角 (109.5°) よりも約 10°ほど狭まった歪んだ四面体構造を形成していた。また、 $[\text{CuCl}_2 \cdot \mathbf{3}]$ 錯体においては、Cl(1)–Cu(1)–N(4)および Cl(2)–Cu(1)–N(1)の結合角が、それぞれ 125.98(4), 125.96(4)°と正四面体の結合角から大きくずれており、ClとN原子間の非共有電子対による反発が大きくなっていることが示唆された。

各 $[\text{MCl}_2 \cdot \mathbf{3}]$ 錯体と $[\text{FeCl}_2 \cdot \mathbf{3}][2\text{Cl}]$ の結合角および結合長を比較検討したところ、Fe(III)錯体の構造が特異的であることが分かった。Fe(III)錯体のN–Fe–N結合角が105.89(15)°と他の $[\text{MCl}_2 \cdot \mathbf{3}]$ 錯体に比べ大きい値を示した。結合長を比較すると、Fe–N結合長は1.906(3), 1.916(3) Å, Fe–Cl結合長が2.1895(15), 2.2144(14) Åと他のM–NまたはM–Cl結合長よりも短くなっていた。また、S–N結合長は1.477(4), 1.486(4) Åと長くなっていた。これらの理由として、Fe(III)がCo(II), Ni(II), Cu(II)よりも電気陽性度が大きいことが挙げられる。電気陽性度が大きくなったことにより、窒素のローンペアとFeの相互作用が大きくなりCl–N原子間のローンペア反発は小さくなっていることが示唆された。

3.2.2 $[\text{M} \cdot \mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ および $[\text{FeCl} \cdot \mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ 錯体の分子構造

$[\text{M} \cdot \mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ (M = Co(II), Ni(II), Cu(II)) および $[\text{FeCl} \cdot \mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ 錯体の主な結合長、結合角をTable 2に示した。また、 $[\text{Co} \cdot \mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$, $[\text{Ni} \cdot \mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ および、 $[\text{FeCl} \cdot \mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ 錯体のORTEP図をFigure 3-5に示した。

$[\text{M} \cdot \mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ 錯体においては、Co(II)錯体が四面体**B**, Ni(II)およびCu(II)錯体が平面四角形**C**を示した。また、 $[\text{FeCl} \cdot \mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ 錯体は、二分子の化合物**3**とCl原子がFe原子に配位した三方両錘形構造**D**を形成していた。構造**B**, **C**および**D**は構造**A**の塩素が配位子**3**に交換したことによりCl–N原子間のローンペア反発が減少し、各金属が形成しやすい混成軌道によってNi(II), Cu(II)錯体は四配位平面四角形, Co(II)は四配位四面体, Fe(III)は五配位三方両錘形を形成したと考えられる。

Table 2. Selected bond distances (Å) and angles (°) for $[\text{M} \cdot \mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ (M = Co(II), Ni(II), Cu(II)) and $[\text{FeCl} \cdot \mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$

$[\text{Co} \cdot \mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$			
Co1–N1	1.995(4)	S1–N1	1.481(4)
Co1–N4	1.994(4)	S3–N4	1.474(4)
Co1–N5	1.990(4)	S4–N5	1.470(4)
Co1–N8	1.925(4)	S6–N8	1.467(4)
N1–Co1–N4	103.29(15)	N5–Co1–N8	105.84(15)
N1–Co1–N5	107.44(15)	Co1–N1–S1	131.2(2)
N1–Co1–N8	113.90(15)	Co1–N4–S3	124.8(2)
N4–Co1–N5	117.55(15)	Co1–N5–S4	136.4(2)
N4–Co1–N8	109.11(16)	Co1–N8–S6	140.0(2)
$[\text{Ni} \cdot \mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$			
Ni1–N1	1.9201(14)	S1–N1	1.4792(14)
Ni1–N4	1.9165(14)	S3–N4	1.4717(14)
N1–Ni1–N4	92.20(6)	N4–Ni1–N4	180.00(3)
N1–Ni1–N1*	180.00(8)	Ni1–N1–S1	124.24(9)
N1–Ni1–N4	87.80(6)	Ni1–N4–S3	130.65(9)
$[\text{Cu} \cdot \mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$			
Cu1–N1	1.984(3)	S1–N1	1.471(3)
Cu1–N4	1.984(3)	S3–N4	1.468(3)
N1–Cu1–N4	91.68(11)	N4–Cu1–N4	180.00(19)
N1–Cu1–N1*	180.00(2)	Cu1–N1–S1	125.36(17)
N1–Cu1–N4	88.32(11)	Cu1–N4–S3	125.17(19)
$[\text{FeCl} \cdot \mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$			
Fe1–Cl1	2.2528(9)	S1–N1	1.469(2)
Fe1–N1	2.094(2)	S3–N4	1.4779(19)
Fe1–N4	1.9905(19)	S4–N5	1.4797(19)
Fe1–N5	1.9776(19)	S6–N8	1.470(2)
Fe1–N8	2.0585(19)		
Cl1–Fe1–N1	90.24(6)	N4–Fe1–N5	128.07(9)
Cl1–Fe1–N4	116.79(6)	N4–Fe1–N8	88.12(8)
Cl1–Fe1–N5	115.13(6)	N5–Fe1–N8	89.62(8)
Cl1–Fe1–N8	92.51(6)	Fe1–N1–S1	128.88(12)
N1–Fe1–N4	90.04(8)	Fe1–N4–S3	132.11(13)
N1–Fe1–N5	89.82(8)	Fe1–N5–S4	130.68(12)
N1–Fe1–N8	177.16(9)	Fe1–N8–S6	135.02(12)

The atom labeling scheme is shown in Figure 3–5.

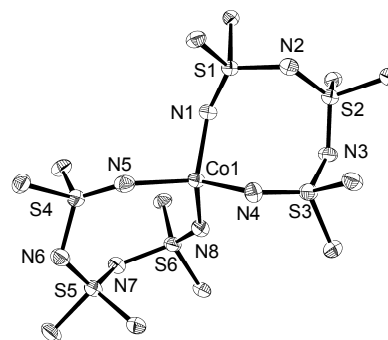


Figure 3. ORTEP drawing of $[\text{Co} \cdot \mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ [50% probability thermal ellipsoids; H and C atoms (apart from the C α atoms of the phenyl rings), two chloride anions, two methanol, and uncoordinated water molecules have been omitted for clarity].

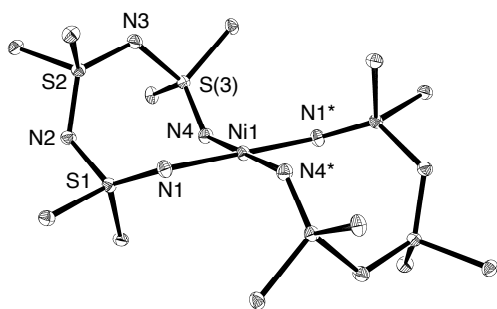


Figure 4. ORTEP drawing of $[\text{Ni}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ [50% probability thermal ellipsoids; H and C atoms (apart from the $\text{C}\alpha$ atoms of the phenyl rings) and two chloride anions have been omitted for clarity].

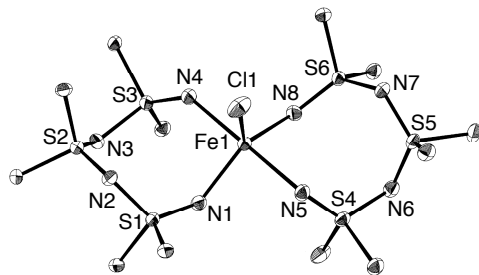


Figure 5. ORTEP drawing of $[\text{FeCl}_2\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ [50% probability thermal ellipsoids; H and C atoms (apart from the $\text{C}\alpha$ atoms of the phenyl rings), two chloride anions, three acetonitrile, and diethylether molecules have been omitted for clarity].

3.3 安定度定数

$[\text{MCl}_2\cdot\mathbf{3}]$ および $[\text{M}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Co(II)}$, Ni(II) , Cu(II)) 錯体の安定度定数をメタノール中、UV-vis を用いて決定した。Fe(III)錯体は、UV-vis 測定から三種類の構造を持つ錯体が生成することが示唆されているが、現在までに二種類の錯体しか単離できていないため、安定度定数の決定を行っていない。安定度定数を算出した結果、いずれの金属錯体においても $[\text{M}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ 型錯体の安定度定数が大きくなっていることが分かり、 $[\text{NiCl}_2\cdot\mathbf{3}]$ 錯体においては、生成定数が小さく測定することが出来なかった。また、 $[\text{MCl}_2\cdot\mathbf{3}]$ および $[\text{M}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ 錯体において、Cu 錯体の安定度定数がもっとも大きく ($\log K_1 = 2.88$)、Co ($\log K_1 = 1.48$)、Ni (N.D.) 錯体の順に小さくなることが分かった。

3.4 サイクリックボルタンメトリー

$[\text{MCl}_2\cdot\mathbf{3}]$ および $[\text{M}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Co(II)}$, Ni(II) , Cu(II)) 錯体の酸化還元電位測定を TEAP ($0.1 \times 10^{-3} \text{ M}$) を支持電解質として含むジクロロメタン溶液で行ったところ、各 $[\text{MCl}_2\cdot\mathbf{3}]$ 錯体のサイクリックボルタノグラムから第一および第二酸化ピークがそれぞれ

観測された。第一酸化電位より、 $\text{Cu} \gg \text{Co} > \text{Ni}$ の順に酸化されやすいことが分かった。

$[\text{M}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ 錯体のサイクリックボルタノグラムからは、第一酸化ピークのみが検出された。 $[\text{Co}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ 錯体は可逆性を示したが、Ni, Cu 錯体においては対応する還元ピークをほとんど確認することが出来なかった。また、 $[\text{FeCl}_2\cdot\mathbf{3}][\text{Cl}]$ および $[\text{FeCl}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ 錯体は、酸化ピーク、還元ピークともに観測され、Co, Ni, Cu とは異なり還元ピークに特徴が見られた。 $[\text{FeCl}_2\cdot\text{BSSD}][\text{Cl}]$ 錯体は可逆性を示し、第一酸化電位および第一還元電位は各金属錯体の中で最も低い値であった。

4 結言

新規配位子 **3** と各種金属塩化物 (MCl_2 , $\text{M} = \text{Co}$, Ni , Cu および FeCl_3) とを反応させたところ、容易に対応する金属錯体が得られた。各金属錯体の分子構造を X 線構造解析により明らかにした結果、配位子 **3** の 2 つの末端 N 原子が金属に配位した 8 員キレート環構造を形成していた。 $[\text{MCl}_2\cdot\mathbf{3}]$ 錯体においては、配位子の NSC 結合角の一部が四面体構造の 109.5° に近い値となっており、 $n\text{-}\sigma^*$ 相互作用が弱くなっていることが分かった。MNS 結合角は、 sp^2 混成軌道の結合角 (120°) よりも大きく、s 性が高くなっていることから S-N 結合は短くなっていた。また各金属の $[\text{MCl}_2\cdot\mathbf{3}]$ 錯体を比較したところ、配位子間のローンペア反発の大小が金属中心の立体化学に影響を与えることが分かった。 $[\text{M}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ 錯体は、二つの 8 員環を有する構造を形成していた。

各金属錯体の安定度および酸化還元電位を調べた結果、 $[\text{M}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ 錯体の安定度は、 $[\text{MCl}_2\cdot\mathbf{3}]$ 錯体より大きく、金属間では Ni, Co, Cu の順に大きくなることが分かった。また、この序列と酸化電位とは相関があった。

5 参考文献

- 1) a) 藤井孝宜, 平田光男, 日本大学生産工学部ハイテク・リサーチ・センター平成 17 年度研究報告書, p. 5 (2006); b) T. Fujii, M. Kanno, M. Hirata, T. Fujimori, T. Yoshimura, *Inorg. Chem.* **44**, 8653 (2005).