

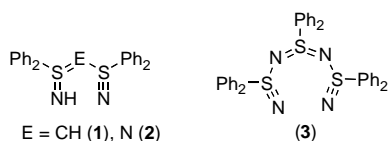
高選択的分離を指向した機能性材料の創製

—新規スルファンニトリル配位子と金属イオンとの錯形成と抽出挙動について—

日大生産工 ○藤井 孝宜・平田 光男

1 緒言

近年、金属配位子はポリエチレンなどの高分子合成や半導体、非線形光学素子、超電導体などの新素材の作製、さらには有価金属の抽出や生体中の分子認識など幅広い分野で活用されていることから、新規な電子構造や配位形態を有する配位子の登場は、そのまま新機能の発現につながることを十分に意味している。本プロジェクトでは、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を持たれる。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** の合成および、得られた配位子と有機スズ試薬との反応により、6, 8 員環化合物が高収率で得られことを見出し¹⁾、さらに、配位子 **3** と各種金属塩化物 (MCl₂, M = Co, Ni, Cu および FeCl₃) との錯形成と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ている²⁾。



平成 19 年度は、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、配位子 **1**、**2** と各種金属錯体の合成および、配位子 **1—3** を用いたポリエチレングリコール-硫酸ナトリウム (PEG-Na₂SO₄) 水性二相系における金

属イオンの抽出挙動について検討した。

2 実験

2.1 錯体合成

配位子 **1**、**2** は、我々が見出した方法で合成した。配位子 **1** 又は **2** と各種金属塩化物 (MCl₂ (M = Co, Ni, Cu) とを EtONa 存在下、メタノール中、種々の反応比で反応させた。Co(II), Cu(II) イオンとの反応で得られた沈殿物をメタノールで洗浄することにより、対応する [M₃Cl₄L₂] 錯体および、[M₃L₄]Cl₂ 錯体 (M = Co(II), Cu(II), L = **1**, **2**) が得られた。単結晶化は、メタノール/エーテル又は DMF/エーテル混合溶媒で行った。

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 PEG-Na₂SO₄ 水性二相溶媒抽出³⁾

50% (w/w) PEG (average formular weight : 2700-3400), 20% (w/w) Na₂SO₄ の各水溶液を 10 cm³ 遠沈管にそれぞれ 3.0, 6.0 g ずつ採取して二相系を調製した。これに 1-50% (w/w) H₂SO₄ 水溶液または pH 緩衝液を 0.100-0.800 cm³, 配位子 **1—3** を 4.0-41.5 mg, 1000 ppm の各種金属イオン (Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II)) 標準液を 0.1094-0.1294 cm³, 純水を 0.020-0.800 cm³ それぞれ添加し、全重量が 10.0 g になるように試料を調製した。この混合溶液を恒温槽で 25 °C に保ち、15 分間振とう、15 分間 2000 rpm で遠心分離を行った後、再び 25 °C の恒温槽に浸し、温度一定とした。上相と下相を 25 cm³ メスフラスコにそれぞれ 0.8-2.5 g 採取し、5 mM HNO₃ 水溶液で定容した後、フレイム原子吸光分析法により各種金属イオンの定

Design and Synthesis of Novel Functional Materials
Directed toward High Selective Separation
—Complexation and Extraction Behavior of Novel Sulfanenitrile
Ligands with Metal Ions —

Takayoshi FUJII and Mitsuo HIRATA

量を行った。また、配位子 **1-3** を用いた Eu(III), Yb(III)イオンの抽出は、50% (w/w) PEG (average formular weight : 7300-10200) と 20% (w/w) Na₂SO₄ の二相系水溶液で行った。抽出操作は上記方法で行い、各 pH 条件での定量はグラファイト・ファーネス原子吸光分析法で行った。

3 結果と考察

3.1 錯体合成

ナトリウムエトキシド存在下、化合物 **1**, **2** と MCl₂ (M = Co(II), Ni(II), Cu(II)) との反応を行ったところ、CoCl₂ との反応では、水色の錯体が得られ、CuCl₂ との反応では、濃緑色の錯体がそれぞれ得られたが、NiCl₂ との反応では、両反応とも直ちに緑色に変化したが、時間の経過とともに無色に変化した。

3.2 [M₃Cl₄L₂]錯体 (M = Co(II), Cu(II), L = 1, 2) の分子構造

Co(II)および Cu(II)イオンとの反応で得られた錯体は単離可能であり、DMF/エーテル又はメタノール/エーテル混合溶媒で再結晶することにより、良好な単結晶が得られた。X線構造解析の結果、いずれの錯体も2つの M₂N₂-4員環と2つの MN₂S₂E-6員環 (E = CH, N) をもつ三核錯体 ([MCl₄L₂]; M = Co(II), Cu(II), L = 1, 2) であることが分かった (Figures 1-4)。

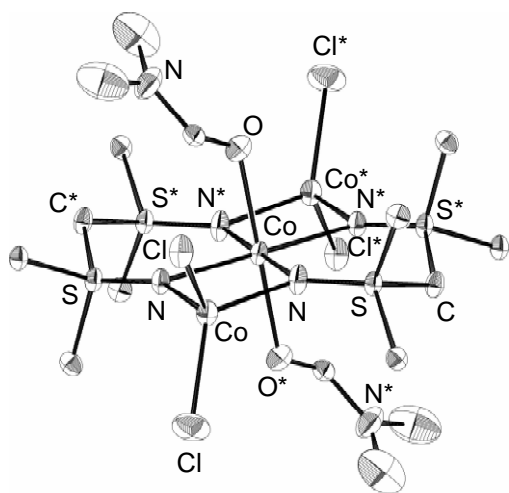


Figure 1. ORTEP drawing of [Co₃Cl₄(DMF)₂]**1** [50% probability thermal ellipsoids; H and C atoms (apart from the C α atoms of the phenyl rings) have been omitted for clarity]. Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg): Co-Cl 2.2967(11), 2.2479(12), Co(center)-N 2.177(2), 2.120(3), Co(outer)-N 1.944(3), 2.003(2), S-N 1.500(3), 1.496(2), S-C 1.701(3), 1.713(3), Cl-Co-Cl 109.19(4), Cl-Co-N 108.71(9)-119.72(9) (av. 114.37), N-Co(center)-N 81.67(9), 98.33(9), 180.0(1), N-Co(outer)-N 89.34(10).

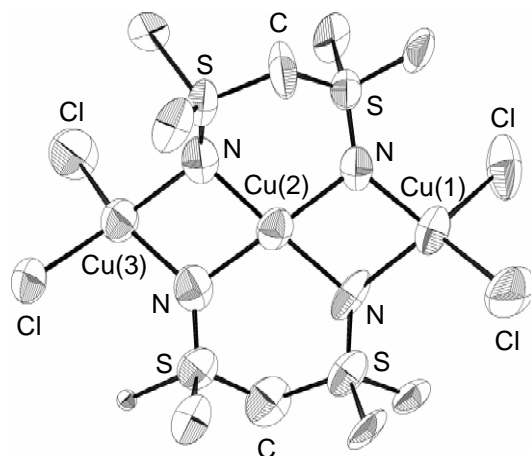


Figure 2. ORTEP drawing of [Cu₃Cl₄]**1** [50% probability thermal ellipsoids; H, C atoms (apart from the C α atoms of the phenyl rings), and MeOH have been omitted for clarity]. Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg): Cu(1)-Cl 2.207(6), 2.222(6), Cu(3)-Cl 2.202(6), 2.215(6), Cu(1)-N 1.900(15), 1.995(17), Cu(2)-N 1.943(15)-1.952(16) (av. 1.945), Cu(3)-N 1.908(16), 2.204(16), S-N 1.542(12)-1.550(16) (av. 1.545), S-C 1.660(16)-1.720(2) (av. 1.684), Cl-Cu(1)-Cl 100.6(2), Cl-Cu(3)-Cl 103.9(2), Cl-Cu(1)-N 102.7(4)-139.2(4) (av. 121.2), Cl-Cu(3)-N 101.7(4)-140.6(5) (av. 120.0), N-Cu(1)-N 78.9(7), N-Cu(2)-N 79.1(7)-177.1(6), N-Cu(3)-N 79.2(7).

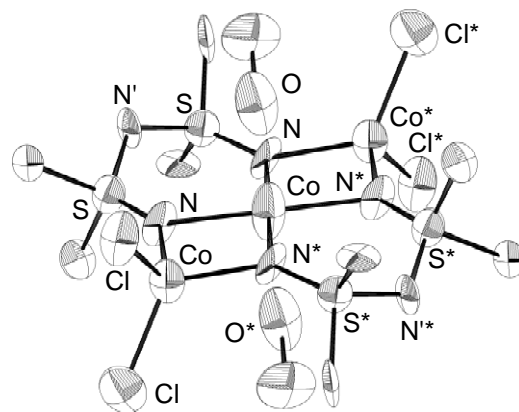


Figure 3. ORTEP drawing of [Co₃Cl₄(MeOH)₂]**2** [50% probability thermal ellipsoids; H, C atoms (apart from the C α atoms of the phenyl rings), and 2MeOH have been omitted for clarity]. Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg): Co-Cl 2.234(5), 2.267(4), Co(center)-N 2.047(11), 2.090(10), Co(outer)-N 1.971(11), 1.994(11), S-N 1.488(10), 1.494(10), S-N' 1.590(10), 1.600(10), Cl-Co-Cl 106.69(17), Cl-Co-N 111.9(3)-120.7(3) (av. 115.8), N-Co(center)-N 82.2(4), 97.8(4), 180.0(6), N-Co(outer)-N 86.6(4).

また、[M₃Cl₄L₂]錯体 (M = Co(II), Cu(II), L = 1, 2) に配位子 **1**, **2** を反応させたり、ナトリウムエトキシド存在下、MCl₂ と過剰量の化合物 **1** または **2** とを反応させることにより、対応する三核錯体[M₃L₄]Cl₂錯体得られた (Figure 5 as a representative)。

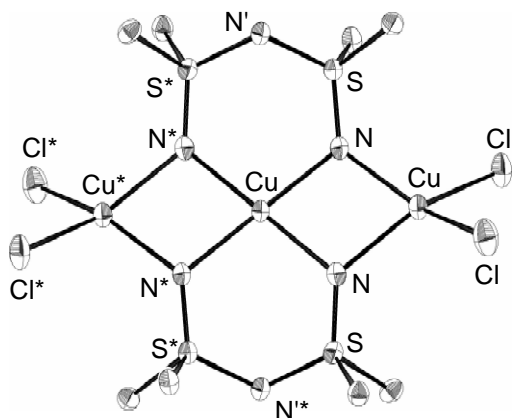


Figure 4. ORTEP drawing of $[\text{Cu}_3\text{Cl}_4\text{2}]$ [50% probability thermal ellipsoids; H and C atoms (apart from the C α atoms of the phenyl rings) have been omitted for clarity]. Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg): Cu-Cl 2.2107(10), 2.2190(11), Cu(center)-N 1.950(3), 1.967(3), Cu(outer)-N 1.987(3), 2.026(3), S-N 1.502(3), 1.506(3), S-N' 1.606(3), 1.606(3), Cl-Cu-Cl 98.77(4), Cl-Cu-N 98.53(9)-147.09(10) (av. 122.94), N-Cu(center)-N 82.35(11), 97.65(11), 180.00(1), N-Cu(outer)-N 79.96(11).

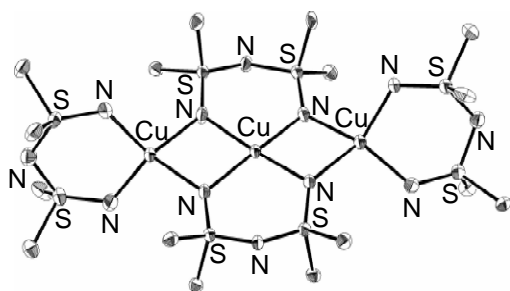


Figure 5. ORTEP drawing of $[\text{Cu}_3\text{I}_4]\text{Cl}_2$ [50% probability thermal ellipsoids; H, C atoms (apart from the C α atoms of the phenyl rings), di-chloride anions, and 6MeOH have been omitted for clarity].

3.3 PEG- Na_2SO_4 水性二相系における新規スルファンニトリル配位子による遷移金属イオンの抽出挙動

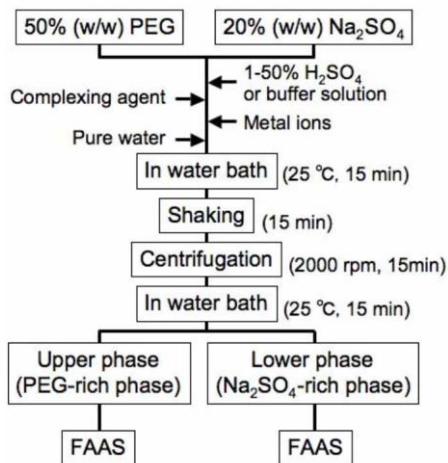


Figure 6. Experimental procedure for aqueous two-phase extraction of metal ions

スルファンニトリル配位子 **1-3** を抽出剤として、ポリエチレングリコール-硫酸ナトリウム (PEG- Na_2SO_4) 水性二相系における各種金属イオンの溶媒抽出実験を Figure 5 に示した方法で行った。また、配位子 **1-3** を用いた各種金属イオンの抽出率に対する pH の影響を調べた結果を Figure 7-9 に示した。

配位子 **1** を抽出剤に用いた場合、pH が 7-10 の領域において、Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) イオンをほぼ定量的に抽出できることが分かった (Figure 6)。また、これら金属イオンの定量的な抽出は、pH が狭い範囲 (pH = 1 またはそれ以下) で達成されることも分かった。Fe(III) イオンは、pH 1-4 の範囲では抽出することができず、pH 4 以上においては、Fe(III)-配位子 **1** 錯体と考えられる黄色沈殿が確認できた。Mn(II), Ni(II) の抽出率は pH 9-10 付近において、それぞれ 10-20% 程度であった。また、pH が 10 以上の領域においては、どの金属イオンも抽出することができなかった。この理由としては、形成した錯体が不安定であること (Ni(II)-配位子 **1** 錯体は不安定である (2.2)), 水酸化物として沈殿してしまうこと、二相系界面への吸着などが考えられる。次に、配位子 **2** を抽出剤に用いた場合、配位子 **1** よりも低い pH 領域で、Co(II), Cu(II), Zn(II) イオンが、ほぼ定量的に抽出できることが分かった (Figure 7)。

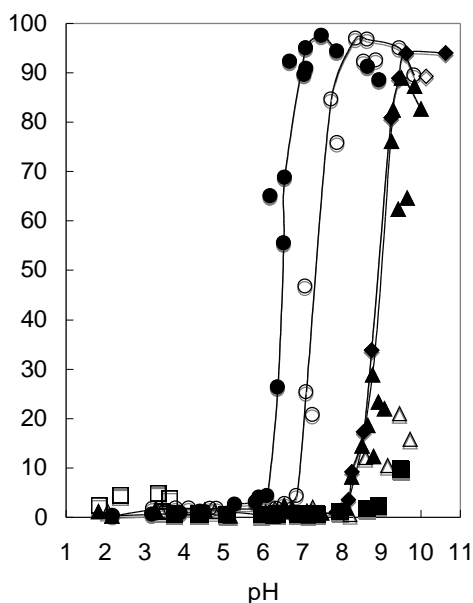


Figure 7. Effect of pH on the extraction of metal ions with **1** in the PEG- Na_2SO_4 aqueous two-phase system. M = Mn(II) (■), Fe(III) (□), Co(II) (▲), Ni(II) (△), Cu(II) (●), Zn(II) (○), Cd(II) (◆).

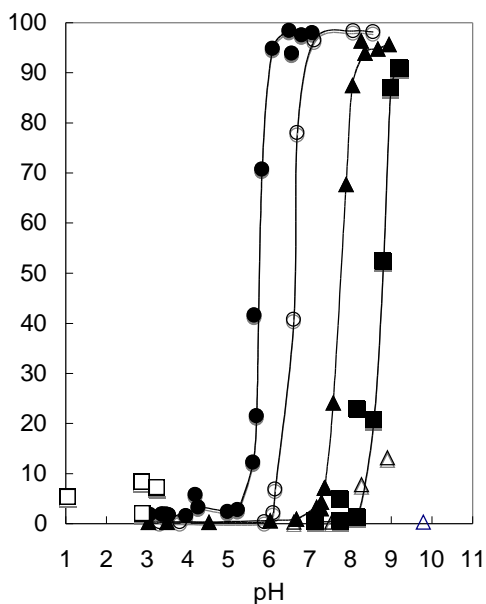


Figure 8. Effect of pH on the extraction of metal ions with **2** in the PEG- Na_2SO_4 aqueous two-phase system. $M = \text{Mn(II)}$ (■), Fe(III) (□), Co(II) (▲), Ni(II) (△), Cu(II) (●), Zn(II) (○).

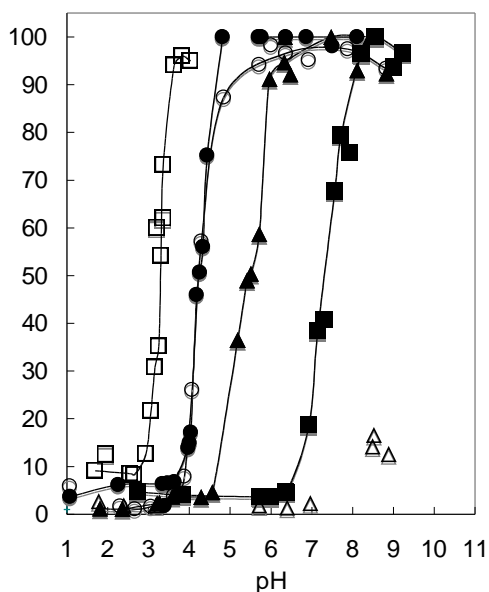


Figure 9. Effect of pH on the extraction of metal ions with **3** in the PEG- Na_2SO_4 aqueous two-phase system. $M = \text{Mn(II)}$ (■), Fe(III) (□), Co(II) (▲), Ni(II) (△), Cu(II) (●), Zn(II) (○).

また、配位子 **1** の場合とは異なり、 Mn(II) イオンに関しても pH 9 付近ではほぼ定量的に抽出されることが分かった。これは、配位子 **2** の共役酸の pK_a ($\text{pK}_a = 7.86$) と配位子 **1** の共役酸 ($\text{pK}_a = 10.89$) との差が起因していると考えられる。 Fe(III) 、 Ni(II) イオンに関しては、配位子 **1** と同様に低い抽出率となった。配位子 **3** の抽出挙動は、配位子 **1**、**2** と大きく異なり、より酸性側

での抽出が確認され、酸性側から Fe(III) 、 Cu(II) 、 Zn(II) 、 Co(II) 、 Mn(II) の順で定量的に抽出された。

次に、配位子 **1-3** を用いて Eu(III) 、 Yb(III) イオンの抽出実験を行ったところ、pH の高い塩基性領域において効率よく抽出されることが分かった。配位子 **1** を用いた場合の Eu(III) の最高抽出率は、pH 11.9 において 70%、 Yb(III) では pH 10.0 において 29% 得られた。また、配位子 **2**、**3** を用いた場合の Eu(III) 、 Yb(III) イオンの最高抽出率は、それぞれ 60% (pH 12.0, **2**)、48% (pH 11.9, **3**)、53% (pH 10.1, **2**)、28% (pH 10.0, **3**) であった。

4 結言

配位子 **1**、**2** と各種金属イオン (MCl_2 , $M = \text{Co(II)}$ 、 Ni(II) 、 Cu(II)) を種々の条件で反応させたところ、 Co(II) 、 Ni(II) イオンの系において、安定な錯体が得られた。安定に得られた各金属錯体の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、いずれの錯体も 2 つの M_2N_2-4 員環と 2 つの $\text{MN}_2\text{S}_2\text{E}-6$ 員環 ($\text{E} = \text{CH}$, N) をもつ三核錯体 ($[\text{MCl}_4\text{L}_2]$; $M = \text{Co(II)}$ 、 Cu(II) , $L = \mathbf{1}$, $\mathbf{2}$) であることが分かった。また、 $[\text{M}_3\text{Cl}_4\text{L}_2]$ 錯体に配位子 **1**、**2** のアニオン体を反応させることにより、対応する三核錯体 $[\text{M}_3\text{L}_4]\text{Cl}_2$ 錯体が得られることも分かった。配位子 **1-3** を抽出剤として、PEG- Na_2SO_4 水性二相系における各種金属イオンの抽出実験を行ったところ、pH を変化させることにより、遷移金属イオンや希土類金属イオンを効率よく抽出できることが分かり、これらスルファンニトリル配位子が、有効な抽出剤として利用できることが示唆された。

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).
- 2) 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 18 年度研究報告書, p. 7 (2007); b) T. Fujii, M. Kanno, M. Hirata, T. Fujimori, T. Yoshimura, *Inorg. Chem.* **44**, 8653 (2005); b) T. Fujii, M. Kanno, M. Hirata, T. Nakahodo, T. Wakahara, T. Akasaka, *Inorg. Chim. Acta.* in press.
- 3) M. Shibukawa, N. Nakayama, T. Hayashi, D. Shibuya, Y. Endo, S. Kawamura, *Anal. Chim. Acta.*, **427**, 293 (2001).