

イミノイリド配位子を有する遷移金属錯体の合成

日大生産工(院) ○ 望月 謙太郎

日大生産工 藤井 孝宜・平田 光男

【緒言】

錯体は中心金属と配位子との多様性から織り成される複雑な分子、電子構造に由来して、新しい機能、物性、反応性などの発現が大いに期待できる。そのため、新しい錯体の合成・単離、その物性の評価は、次世代新物質の創成にもつながることから非常に関心が持たれている¹⁾。一方、分析化学や環境化学の分野では、重金属イオンなどの環境汚染物質について、特異的選択性を持つ機能性有機物質を活用することで、より環境負荷の少ない新たな分離・分析手法の開発が望まれている²⁾。

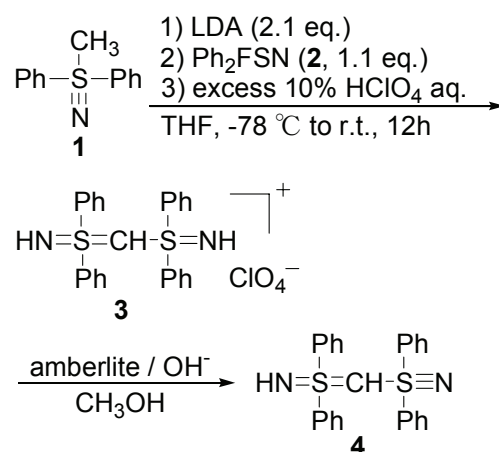
そこで本研究では、新規な官能基である硫黄(VI)-窒素三重結合を有する有機 λ^6 -スルファンニトリル類である化合物 **4** を用いて、各種遷移金属錯体の合成とキャラクタリゼーションを行う。また、得られた金属錯体について、分離材料としての性能・機能の評価・検討を行う。

本学術講演会では、紫外可視吸収スペクトルの測定から、化合物 **4** の各種金属錯体の溶液中における組成比について基礎的な検討を行ったので、この結果を報告する。

【実験】

ジフェニルスルフィドから化合物 **1** を合成し、この化合物 **1** をScheme 1 に従って化合物 **2** と反応させた。得られた沈殿をアセトニトリル / ジエチルエーテルにより再結晶を行

うことで、白色粉末状の化合物 **3** を得た。これを塩基性イオン交換樹脂 IRA-410 (OH⁻型) で処理することにより、配位子となる化合物 **4** をほぼ定量的に得た³⁾。



Scheme 1

次に、合成した化合物 **4** と各種金属元素 (Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) を含む化合物の 5 mM 溶液を、それぞれ調製した。これらの各溶液を種々の比率で混合、10 ml メスフラスコを用いて溶媒で定容とし、紫外可視吸収スペクトルの測定溶液を調製した。紫外可視吸収スペクトルの測定には、JASCO V-550 UV/VIS Spectrophotometer を用いた。測定においては石英セルを使用し、溶媒をブランクとした。また、測定は室温において連続して 3 回ずつ行った。

【結果および考察】

化合物 **1** から 66% の収率で、化合物 **3** を合成した。塩基性イオン交換樹脂 IRA-410 (OH⁻

Synthesis of Transition Metal Complexes bearing Iminoylide Ligand

Kentaro MOCHIZUKI, Takayoshi FUJII and Mitsuo HIRATA

型) で処理することで、化合物 **4** をほぼ定量的に得ることができた。合成した化合物 **4** の Cu (II) 錯体のメタノール溶液中における紫外可視吸収スペクトルをFigure 1 示した。Iの吸収群は化合物 **4** 過剰下、IIの吸収群はCu (ClO₄)₂ 過剰下における紫外可視吸収スペクトルである。

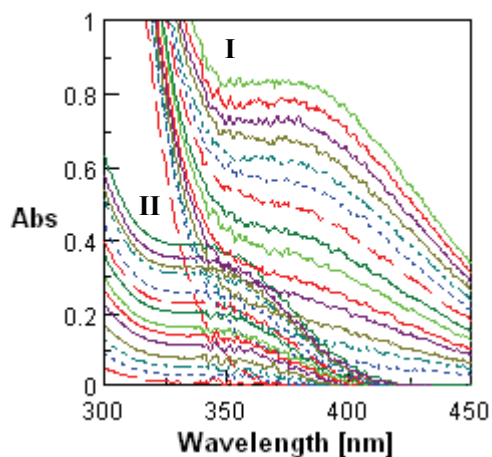


Figure 1

Figure 1 より、Iは 380 nm、IIは 340 nm 付近に、それぞれ大きな吸収を持つことがわかった。次に、モル分率を変化させて 380 nm、420 nm の各波長で測定した吸光度を Figure 2 に示した。

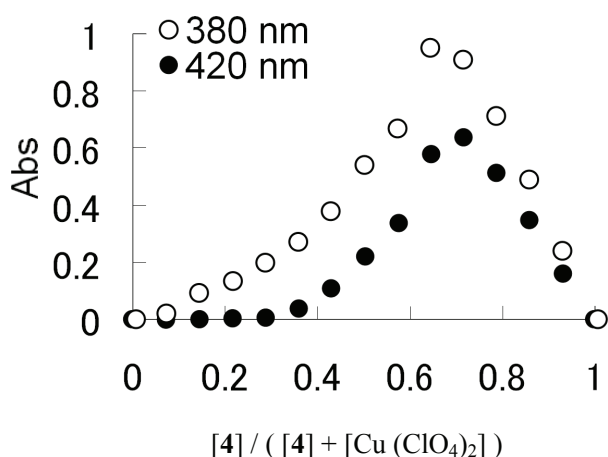


Figure 2

これらの結果から、化合物 **4** に対して Cu²⁺ のモル比が 2 倍当量以下になるあたりから、異なる錯体が生成している可能性が示唆された。

なお、他の金属錯体における紫外可視吸収スペクトル測定結果については、本学術講演会にて発表する。

【まとめ】

化合物 **4** の Cu (II) 錯体は、二種類生成していることが示唆された。また Figure 2 より、化合物 **4** のメタノール溶液中における Cu(II) 錯体の組成比は、1 : 2 が安定であることも示唆された。

【今後の予定】

化合物 **4** の抽出剤としての性能・機能評価を行う。方法としては、溶媒抽出法などを利用することで化合物 **4** の各種金属錯体の分配比、安定度定数などの決定を試みるとともに、各種金属錯体における最適 pH などの検討も行っていく。

【参考文献】

- 1) 基礎錯体工学研究会 編, 錯体化学 - 基礎と最新の展開, 講談社サイエンティフィク, **2002**.
- 2) 渋川雅美, 日本大学生産工学部 ハイテク・リサーチ・センター 研究総括 (平成 12 ~ 16 年度) 発表講演会 講演概要, **88**, **2004**.
- 3) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, and T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2576 (2002).