

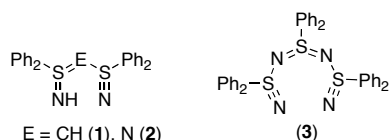
高選択的分離を指向した機能性材料の創製

—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。本発表では、配位子 **3** と Co(II), Ni(II), Cu(II) との 8 員キレート錯体の合成と各種錯体の分子構造、安定度および電気化学的性質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**¹⁾ と各金属塩化物 (MCl₂, M=Co, Ni, Cu) とをメタノール中、種々のモル比で反応させた。溶媒濃縮後、再結晶することにより、各種金属錯体 ([MCl₂·**3**] 又は [M·**3**]₂[2Cl]) が得られた。

2.2 単結晶 X 線構造解析

各金属錯体 ([MCl₂·**3**], [M·**3**]₂[2Cl]) 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 600B, 参照電極に Ag/Ag⁺ (TBAP/CH₃CN), 作用電極にグラッシーカーボンを使用し、各金属錯体を 0.1 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 x 10⁻³ M) して N₂ 雰囲気下で測定した。

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

3 結果と考察

3.1 合成

5 当量の各金属塩化物 (MCl_2 , $M=Co, Ni, Cu$) 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 $[MCl_2 \cdot 3]$ 錯体が青色 ($M=Co, Ni$) および, 黄色 ($M=Cu$) 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 $[M \cdot 3_2][2Cl]$ が青色 ($M=Co, Ni$) および, 緑色 ($M=Cu$) の固体がほぼ定量的に得られた。各金属錯体の同定および構造は, 単結晶 X 線構造解析より明らかにした。

3.2 単結晶 X 線構造解析

各金属錯体 ($[MCl_2 \cdot 3]$, $[M \cdot 3_2][2Cl]$, $M=Co, Ni, Cu$) は, メタノール—エーテルまたは, ジクロロメタン—エーテル溶媒で再結晶することにより単結晶を得ることが出来た。

3.2.1 $[MCl_2 \cdot 3]$ 錯体の分子構造

$[MCl_2 \cdot 3]$ ($M=Co, Ni, Cu$) 錯体の結晶および精密化データおよび, 主な結合長, 結合角を表 1-2 に示した。また, $[CoCl_2 \cdot 3]$ の分子構造を図 1 に示した。

Table 1. Relevant Crystallographic Data for $[MCl_2 \cdot 3]$ ($M=Co, Ni, Cu$)

	$[CoCl_2 \cdot 3]$	$[NiCl_2 \cdot 3]$	$[CuCl_2 \cdot 3]$
formula	$C_{36}H_{30}Cl_2CoN_4S_3$	$C_{36}H_{30}Cl_2NiN_4S_3$	$C_{36}H_{30}Cl_2CuN_4S_3$
formula weight	744.65	744.43	749.26
crystal system	orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic
space group	Pbca	Pbca	Pbca
temp, K	120(2)	120(2)	90(2)
<i>a</i> , Å	16.696(3)	16.5832(18)	16.315(2)
<i>b</i> , Å	17.612(3)	17.568(3)	17.785(3)
<i>c</i> , Å	22.944(3)	22.977(4)	22.955(3)
<i>V</i> , Å ³	6746.9(17)	6694.1(17)	6660.6(18)
<i>Z</i>	8	8	8
μ (Mo K α)	0.886 mm ⁻¹	0.960 mm ⁻¹	1.038 mm ⁻¹
θ range/deg	3.02-27.48	3.03-27.48	3.06-27.48
reflns colled	61237	60522	60478
reflns/Rint	7714/0.095	7640/0.026	7625/0.042
refined params	415	415	536
<i>R</i> (%) (<i>I</i> >2 σ [<i>I</i>]) ^a	3.96	3.09	2.69
<i>R</i> _w (%) ^b	8.27	8.16	6.91

^a $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $R = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$.

Table 2. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for $[MCl_2 \cdot 3]$ ($M=Co, Ni, Cu$)

	$[CoCl_2 \cdot 3]$	$[NiCl_2 \cdot 3]$	$[CuCl_2 \cdot 3]$
M-Cl(1)	2.2810(7)	2.2687(5)	2.2677(5)
M-Cl(2)	2.2776(7)	2.2659(5)	2.2756(5)
M-N(1)	2.003(2)	1.9736(14)	1.9503(13)
M-N(4)	1.982(2)	1.9586(14)	1.9387(13)

The atom labeling scheme is shown in Figure 1.

Table 2. (Continue)

	$[CoCl_2 \cdot 3]$	$[NiCl_2 \cdot 3]$	$[CuCl_2 \cdot 3]$
S(1)-N(1)	1.4682(2)	1.4702(14)	1.4716(13)
S(1)-N(2)	1.667(2)	1.6606(14)	1.6539(14)
S(2)-N(2)	1.554(2)	1.5570(14)	1.5604(13)
S(2)-N(3)	1.5581(19)	1.5561(13)	1.556(13)
S(3)-N(3)	1.675(2)	1.6758(13)	1.6758(13)
S(3)-N(4)	1.468(2)	1.4719(13)	1.4700(13)
Cl(1)-M-Cl(2)	111.60(3)	117.019(19)	104.954(18)
Cl(1)-M-N(1)	112.09(6)	108.50(4)	104.96(4)
Cl(1)-M-N(4)	112.27(6)	111.58(4)	125.98(4)
Cl(2)-M-N(1)	112.64(6)	113.99(4)	125.96(4)
Cl(2)-M-N(4)	108.46(6)	106.26(4)	101.06(4)
N(1)-M-N(4)	99.13(8)	97.81(6)	96.25(6)
N(1)-S(1)-N(2)	121.37(11)	121.23(7)	120.70(7)
N(1)-S(1)-C(1)	115.34(12)	116.42(8)	116.92(8)
N(1)-S(1)-C(2)	111.62(11)	111.07(8)	110.57(7)
N(4)-S(3)-C(3)	109.63(12)	109.35(8)	109.42(8)
N(4)-S(3)-C(4)	117.44(12)	117.58(8)	116.40(8)
M-N(1)-S(1)	124.68(12)	125.69(8)	125.78(8)
S(1)-N(2)-S(2)	118.95(12)	118.58(8)	117.36(8)
S(2)-N(3)-S(3)	118.78(12)	118.23(8)	119.08(8)
M-N(4)-S(3)	128.19(13)	128.87(8)	128.03(8)

The atom labeling scheme is shown in Figure 1.

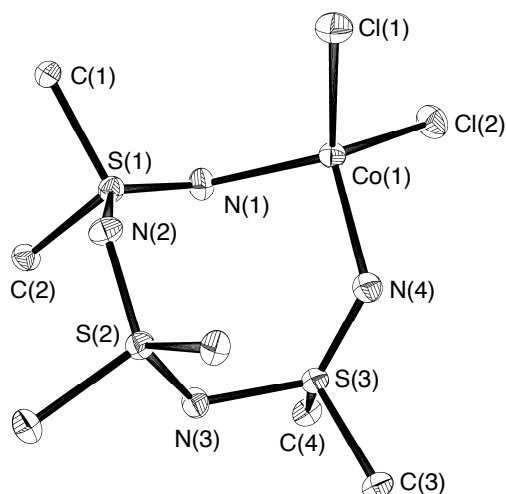


Figure 1. ORTEP drawing of $[CoCl_2 \cdot 3]$ [50% probability thermal ellipsoids; H and C atoms (apart from the C α atoms of the phenyl rings) have been omitted for clarity.

$[MCl_2 \cdot 3]$ ($M=Co, Ni, Cu$) 錯体の分子構造は, 配位子 **3** の両端 N 原子が金属に配位子した 8 員キレート環構造を形成していた。金属を中心とした立体化学は, いずれの錯体も N-M-N 結合角 ($M=Co: 99.13(8)^\circ$, $Ni: 97.81(6)^\circ$, $Cu: 96.25(6)^\circ$) 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, $[CuCl_2 \cdot 3]$ 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 $125.98(4)$, $125.96(4)^\circ$ と正四面体の結合角から大きくずれており, Cl と N 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。

各金属錯体の配位子部の構造は、いずれも同様な結合長および結合角を有していた。配位子部の S(1)-N(1)および S(3)-N(4)結合長は、対応する遊離の配位子 **3** の結合長 (S-N_{term}: 1.457(2) Å)^{1b)} とほぼ同じであったが、N(1)-S(1)-C(2)および N(4)-S(3)-C(5)の結合角は、化合物 **3** の N_{term}-S-C (av. 116.4) よりも幾分か小さく、四面体構造の結合角に近くなっていた。結合角が小さくなることは、配位子 **3** をプロトン化した化合物の構造からも確認できたが、この場合、末端 S-N 結合長 (S-N_{term}: 1.503(3), 1.512(4) Å) は伸長し、結合次数が小さくなっていた。これは、N 原子の非共有電子対の 1 つがプロトン化されることにより、N 原子の混成軌道が sp から sp² に変化したためと考えられる。しかし、各金属錯体の M-N-S 結合角は、124.68(12)° から 128.87(8)° と sp² 混成軌道の結合角 (120°) よりも大きく、プロトン化した化合物の N 原子よりも s 性が大きくなっていたことから、S-N 結合は短くなったと考えられた。

3.2.2 [M·3₂][2Cl]錯体の分子構造

[M·3₂][2Cl] (M = Co, Ni, Cu) 錯体の結晶および精密化データおよび、主な結合長、結合角を表 3-4 に示し、それらの分子構造を図 2-4 に示した。

[M·3₂][2Cl] (M = Co, Ni, Cu) 錯体は、配位子 **3** の両端 N 原子が金属に配位子した 2 組の 8 員キレート環を有していた。配位子部の結合長および結合角は、上述の[MCl₂·**3**] (M = Co, Ni, Cu) 錯体とほぼ同様であった。

Table 3. Relevant Crystallographic Data for [M·3₂][2Cl] (M = Co, Ni, Cu)

	[Co·3 ₂][2Cl]	[Ni·3 ₂][2Cl]	[Cu·3 ₂][2Cl]
Formula	C ₇₂ H ₆₀ Cl ₂ CoN ₈ S ₆ ·2MeOH·9H ₂ O	C ₇₂ H ₆₀ Cl ₂ Ni ₈ NiS ₆	C ₇₂ H ₆₀ Cl ₂ CuN ₈ S ₆ ·4H ₂ O
formula weight	1569.89	1359.25	1428.08
crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
space group	P21/a	P21/c	P21/c
temp, K	90(2)	90(2)	123(2)
a, Å	17.544(3)	10.146(2)	10.470(3)
b, Å	23.162(4)	17.284(4)	18.848(4)
c, Å	21.496(4)	17.518(4)	17.112(6)
β, deg	111.023(6)	93.260(9)	91.751(12)
V, Å ³	8154(3)	3067.1(12)	3375.1(16)
Z	4	2	2
μ(Mo Kα)	0.489 mm ⁻¹	0.661 mm ⁻¹	0.645 mm ⁻¹
θ range/deg	2.98-23.26	2.99-27.48	3.03-27.49
reflms colld	46760	29012	13082
reflms/Rint	11655 /0.0456	7004 /0.0270	7692 /0.0359
refined params	989	524	551
R (%) (I>2σ[I]) ^a	6.96	3.13	5.71
R _w (%) ^b	19.26	9.18	14.49

^aR = Σ||Fo| - |Fc||/Σ|Fo|. ^bR = [Σ(w(Fo² - Fc²)²)/Σw(Fo²)^{1/2}].

Table 4. Selected Bond Lengths (Å) and Angles (deg) for [M·3₂][2Cl] (M = Co, Ni, Cu)

[Co·3 ₂][2Cl]			
Co(1)-N(1)	1.996(4)	S(1)-N(1)	1.480(4)
Co(1)-N(4)	1.994(4)	S(3)-N(4)	1.472(4)
Co(1)-N(5)	1.991(4)	S(4)-N(5)	1.468(4)
Co(1)-N(8)	1.965(4)	S(6)-N(8)	1.467(4)
N(1)-Co(1)-N(4)	103.26(16)	N(5)-Co(1)-N(8)	105.87(16)
N(1)-Co(1)-N(5)	107.46(16)	Co(1)-N(1)-S(1)	131.2(3)
N(1)-Co(1)-N(8)	113.88(16)	Co(1)-N(4)-S(3)	125.0(2)
N(4)-Co(1)-N(5)	117.64(16)	Co(1)-N(5)-S(4)	136.4(3)
N(4)-Co(1)-N(8)	109.02(16)	Co(1)-N(8)-S(6)	140.0(3)
[Ni·3 ₂][2Cl]			
Ni(1)-N(1)	1.9201(14)	S(1)-N(1)	1.4792(14)
Ni(1)-N(4)	1.9165(14)	S(3)-N(4)	1.4717(14)
N(1)-Ni(1)-N(4)	92.20(6)	N(4)-Ni(1)-N(4)*	180.00(8)
N(1)-Ni(1)-N(1)*	180.00(8)	Ni(1)-N(1)-S(1)	124.24(9)
N(1)-Ni(1)-N(4)*	87.80(6)	Ni(1)-N(4)-S(3)	130.65(9)
[Cu·3 ₂][2Cl]			
Cu(1)-N(1)	1.984(3)	S(1)-N(1)	1.471(3)
Cu(1)-N(4)	1.984(3)	S(3)-N(4)	1.468(3)
N(1)-Cu(1)-N(4)	91.68(11)	N(4)-Cu(1)-N(4)*	180.00(19)
N(1)-Cu(1)-N(1)*	180.00(19)	Cu(1)-N(1)-S(1)	125.36(17)
N(1)-Cu(1)-N(4)*	88.32(11)	Cu(1)-N(4)-S(3)	125.17(19)

The atom labeling scheme is shown in Figure 2-4.

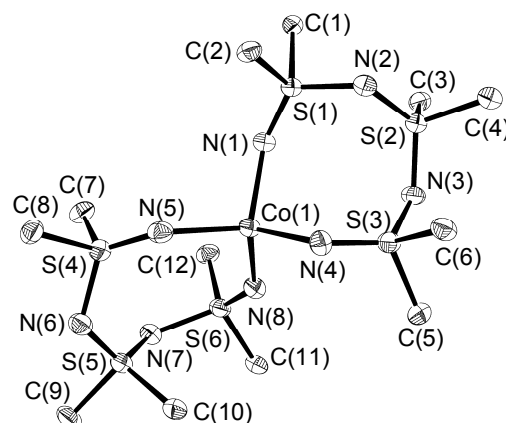


Figure 2. ORTEP drawing of [Co·3₂][2Cl] [50% probability thermal ellipsoids; H, C atoms (apart from the C_α atoms of the phenyl rings), two methanol, and nine water molecules have been omitted for clarity.

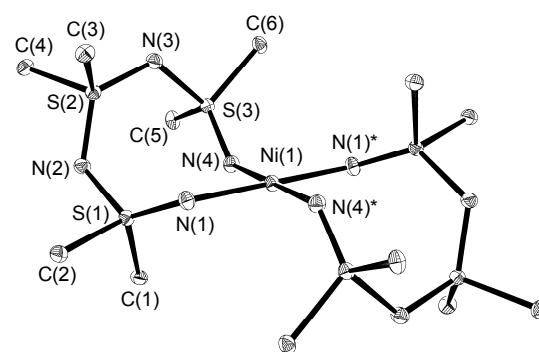


Figure 3. ORTEP drawing of [Ni·3₂][2Cl] [50% probability thermal ellipsoids; H and C atoms (apart from the C_α atoms of the phenyl rings) have been omitted for clarity.

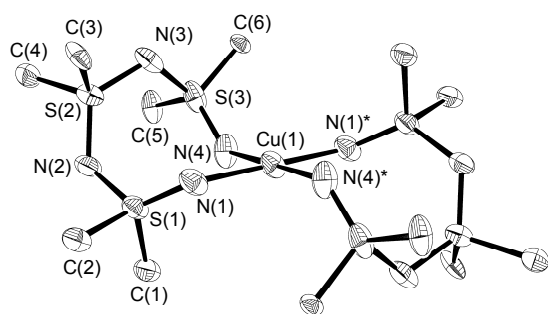


Figure 4. ORTEP drawing of $[\text{Cu}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ [50% probability thermal ellipsoids; H, C atoms (apart from the C α atoms of the phenyl rings), and four water molecules have been omitted for clarity.

金属を中心とした立体化学は、Co 錯体が四面体構造を形成していたが、Ni および Cu 錯体は $[\text{MCl}_2\cdot\mathbf{3}]$ (M = Ni, Cu) 錯体とは異なり、平面四角形構造を形成していた (表 4)。これは、Cl イオンから配位子 **3** に交換したことから、非共有電子対間の大きな反発がなくなったため、4 配位の Ni(II) および Cu(II) イオンがとりやすい dsp^2 混成軌道を形成したためと考えられる。

3.3 安定度定数

$[\text{MCl}_2\cdot\mathbf{3}]$ および $[\text{M}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ (M = Co, Ni, Cu) 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 (表 5)。その結果、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、Co, Ni 錯体の順に小さくなることが分かった。

Table 5. Stability Constants ($\log K$) of $[\text{MCl}_2\cdot\mathbf{3}]$ and $[\text{M}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ (M = Co, Ni, Cu)^a

	M = Co	M = Ni	M = Cu
$[\text{MCl}_2\cdot\mathbf{3}]$	1.48 ^b	N.D.	2.88 ^b
$[\text{M}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$	2.23 ^c	2.34 ^d	3.23 ^c

^a β_n is the formation constant based on the reaction: $\text{M}^{2+} + n\text{L} = [\text{ML}_n]$. ^b $\log K_1 = \log \beta_1$. ^c $\log K_2 = \log(\beta_2 - \beta_1)$. ^d $\log \beta_2$.

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 $[\text{M}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ (M = Co, Ni, Cu) 錯体の酸化還元電位測定を TEAP (0.1 $\times 10^{-3}$ M) を支持電解質として含むジクロロメタン溶液中で行い、各酸化電位を表 6 に示した。

各 $[\text{MCl}_2\cdot\mathbf{3}]$ (M = Co, Ni, Cu) 錯体のサイクリックボルタノグラムから、第 1 および第 2 酸化ピークがそれぞれ観測され、第 1 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。また、 $[\text{CuCl}_2\cdot\mathbf{3}]$ 錯体の第 1 波においては可逆性が確認できた。

$[\text{M}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ (M = Co, Ni, Cu) 錯体のサイクリックボルタノグラムからは、第 1 酸化ピークのみが検出され、 $[\text{Co}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ 錯体においては可逆性が確認できたが、Ni, Cu 錯体においては対応する還元ピークはほとんど確認することが出来なかった。

Table 6. Oxidation Potentials of $[\text{MCl}_2\cdot\mathbf{3}]$ and $[\text{M}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ (M = Co, Ni, Cu) in CH_2Cl_2

	First	Second	(Epa + Epc)/2
$[\text{CoCl}_2\cdot\mathbf{3}]$	0.883	1.277	—
$[\text{NiCl}_2\cdot\mathbf{3}]$	0.956	1.235	—
$[\text{CuCl}_2\cdot\mathbf{3}]$	0.409	0.850	0.357
$[\text{Co}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$	0.898	—	0.835
$[\text{Ni}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$	0.956	—	—
$[\text{Cu}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$	0.876	—	—

Conditions of cyclic voltammetric measurements: glassy carbon working electrode; Ag/Ag⁺ reference electrode. Scan rate: 100 mV/s. Electrolyte: tetraethylammonium perchlorate.

4 結言

新規配位子 **3** と各種金属塩化物 (MCl_2 , M = Co, Ni, Cu) とをメタノール中、種々のモル比で反応させたところ、 $[\text{MCl}_2\cdot\mathbf{3}]$ および $[\text{M}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ (M = Co, Cu) 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、いずれの錯体においても配位子 **3** は、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。各金属錯体の安定度および酸化還元電位を調べたところ、 $[\text{M}\cdot\mathbf{3}_2][2\text{Cl}]$ 錯体の安定度は、 $[\text{MCl}_2\cdot\mathbf{3}]$ 錯体より大きく、各金属間では、 $\text{Ni} < \text{Co} < \text{Cu}$ 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相関があることが分かった。

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).