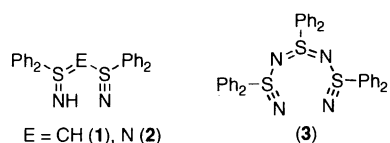


高選択的分離を指向した機能性材料の創製 —新規スルファンニトリル配位子の合成と錯形成について—

日大生産工 ○藤井 孝宜・平田 光男

1 当初の課題の意義, 目的およびその概要

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。具体的には, 1) 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** の設計と合成, 2) 得られた配位子を用いた各種金属錯体合成とキャラクタリゼーション, 3) 各種金属イオンの分離能の評価を行う。本研究課題では, 有機官能基として非常に珍しい S≡N 結合を配位部位とすることから, 他に例をみない独創的な化学が展開でき, 有機化学, 錯体化学, 分析化学を鍵とした機能性有機材料の開発と高選択的分離分析システムへの展開に多いに貢献することが期待できる。



2 研究成果

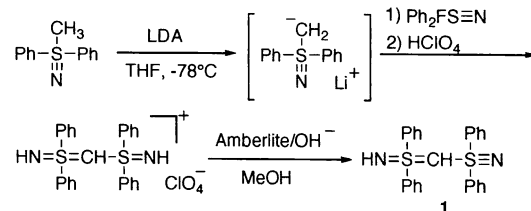
2.1 新規スルファンニトリル二座配位子の設計と合成

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 β -ジケトン, α -エナミノケトン, および-ジケチミン二座配位

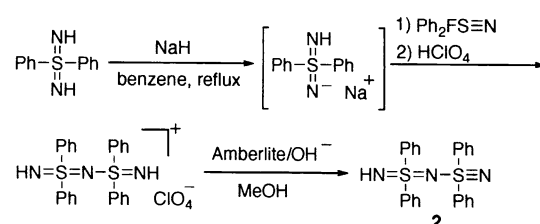
子をモチーフとして, 化合物 **1**, **2** を設計した。また, 両端にチアジル基 (S≡N) をもち, 配位金属のサイズ効果を考慮した化合物 **3** を設計した。

化合物 **1-3** の合成は, フッ素原子と容易に置換が可能であるジフェニルフルオロ- λ^6 -スルファンニトリル ($\text{Ph}_2\text{FS}\equiv\text{N}$) 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)- λ^6 -スルファンニトリルの α -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 $\text{Ph}_2\text{FS}\equiv\text{N}$ とを反応させることにより合成を行った (Scheme 1, 2)。さらに, 化合物 **3** は, 化合物 **2** と $\text{Ph}_2\text{FS}\equiv\text{N}$ とをアセトニトリル中, 40 °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, ジフェニルスルフィミドと過剰量 (5当量) の $\text{Ph}_2\text{FS}\equiv\text{N}$ とを反応させることで, 1ポットで化合物 **3** を得ることに成功した (Scheme 3)。

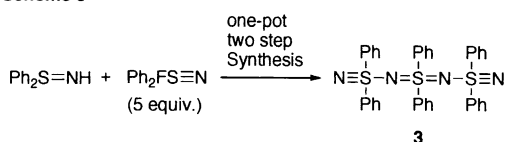
Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3



Design and Synthesis of Novel Functional Materials
Directed toward High Selective Separation
— Synthesis and Complexation of Novel Sulfanenitrile Ligands —

Takayoshi FUJII and Mitsuo HIRATA

反応をメタノール中、室温で行ったところ、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。また、配位子 **3** が複数配位した錯体を得るため、 MCl_2 と 5 当量の化合物 **3** とを反応させた結果、それぞれ対応する $[M_3]Cl_2$ が青色 ($M = Co, Ni$) および、緑色 ($M = Cu$) の固体でほぼ定量的に得られた (Scheme 6)。各金属錯体の分子構造は、単結晶 X 線構造解析より明らかにし、 $[MCl_2 \cdot 3]$ 錯体の金属を中心とした構造は、四面体構造であり (Figure 2 as a representative), $[MCl_2 \cdot 3]$ 錯体においては、Co(II)錯体が四面体 (Figure 3), Ni(II)および Cu(II)錯体が平面四角形を示した (Figure 4 as a representative)。

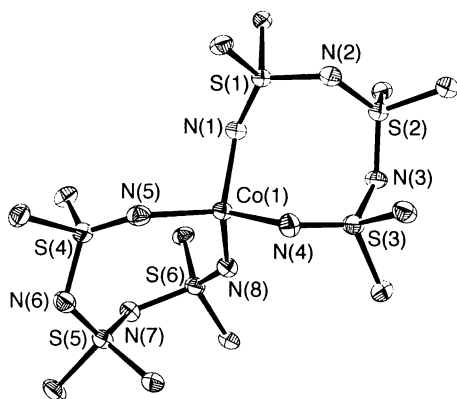


Figure 3. ORTEP drawing of $[Co_3]Cl_2$ [50% probability thermal ellipsoids; H, C atoms (apart from the C α atoms of the phenyl rings), and two chloride anions have been omitted for clarity].

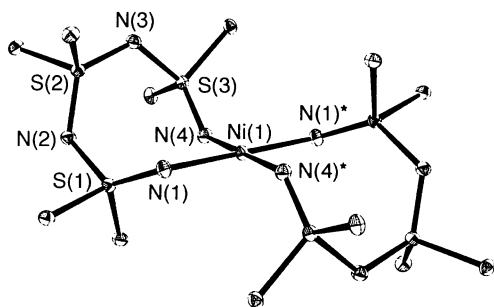


Figure 4. ORTEP drawing of $[Ni_3]Cl_2$ [50% probability thermal ellipsoids; H, C atoms (apart from the C α atoms of the phenyl rings), and two chloride anions have been omitted for clarity].

得られた各種錯体の電気化学的性質について調査したところ、テトラヒドロフランやジクロロメタン中でそれぞれ特徴ある酸化還元挙動を示したが、得られた錯体の水に対する溶解性が低いことから、水中での酸化還元電位を求むことが出来なかった。

2.3 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

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 6-8 に示した。

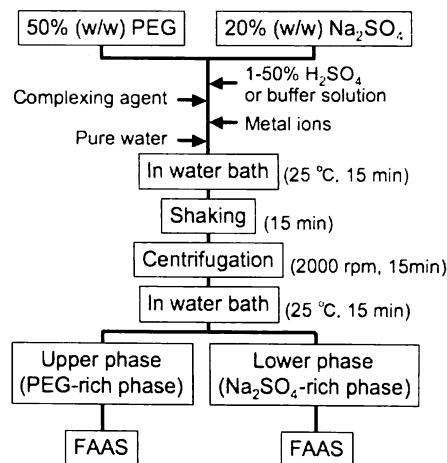


Figure 5. Experimental procedure for aqueous two-phase extraction of metal ions

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)。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 pKa

($pK_a = 7.86$)と配位子 1 の共役酸($pK_a = 10.89$)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。

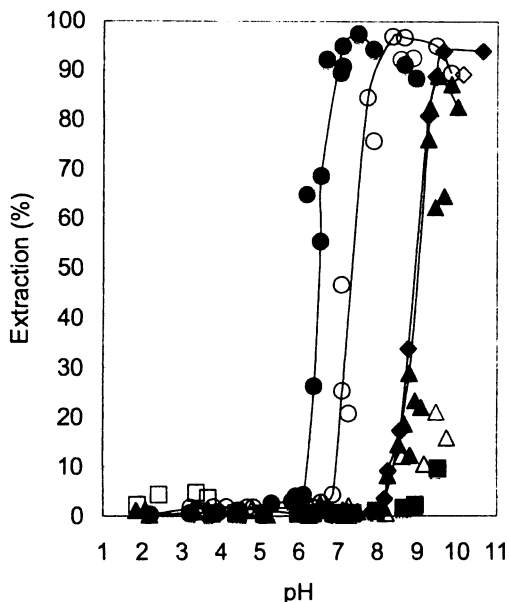


Figure 6. Effect of pH on the extraction of metal ions with 1 in the PEG- Na_2SO_4 aqueous two-phase system. M = Mn(II) (■), Fe(III) (□), Co(II) (▲), Ni(II) (△), Cu(II) (●), Zn(II) (○), Cd(II) (◆).

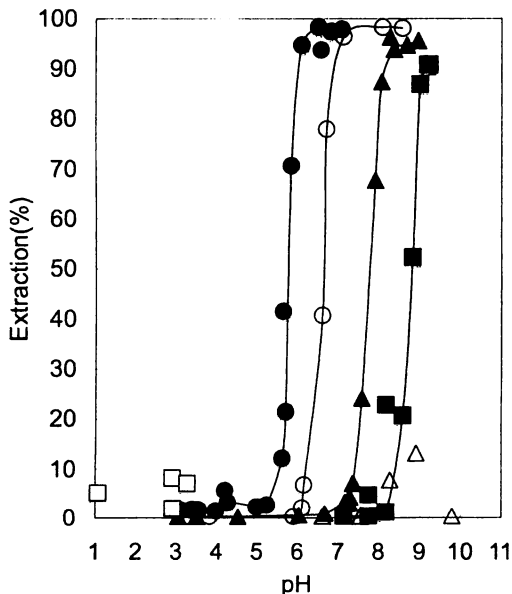


Figure 7. Effect of pH on the extraction of metal ions with 2 in the PEG- Na_2SO_4 aqueous two-phase system. M = Mn(II) (■), Fe(III) (□), Co(II) (▲), Ni(II) (△), Cu(II) (●), Zn(II) (○).

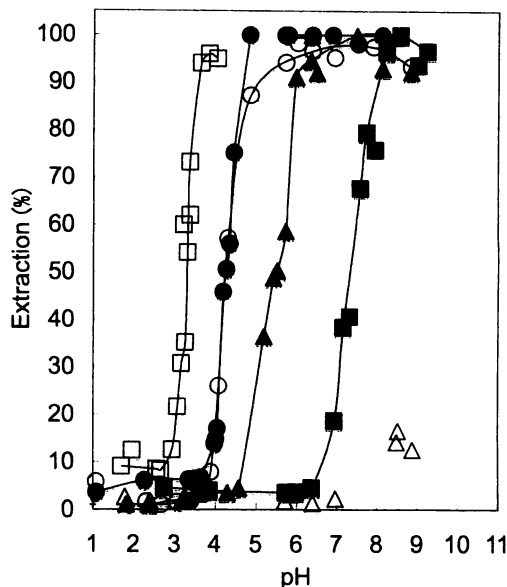


Figure 8. Effect of pH on the extraction of metal ions with 3 in the PEG- Na_2SO_4 aqueous two-phase system. M = Mn(II) (■), Fe(III) (□), Co(II) (▲), Ni(II) (△), Cu(II) (●), Zn(II) (○).

3 問題点および今後の展望

得られた各種錯体の電気化学的性質について調査したところ、それぞれ特徴ある酸化還元挙動を示したが、水に対する溶解性が低いため、当初計画していた水中での酸化還元化学種変換システムに活用することができなかったが、各種配位子および、錯体の溶解性を考慮し、PEG- Na_2SO_4 水性二相系における金属イオンの抽出剤として展開した。また、スルファンニトリル配位子を高分子膜等に導入する計画については、配位子の保護-脱保護の反応で行うが、脱保護の際、分解反応が伴ってしまい配位子の高分子膜への導入には至っていない。現在も導入反応について検討中である。

3 社会および学協会への貢献度

本研究課題では、有機官能基として非常に珍しい $\text{S}=\text{N}$ 結合を配位部位とする新規配位子の設計と合成に成功し、さらに、これらを用いた各種金属錯体の形成や水性二相系における有効なキレート抽出剤として機能することを明らかにした。これらの研究成果は、今後、錯体化学、分析化学、有機化学などの多方面の分野に多いに貢献することが期待でき、社会に対する波及効果は非常に大きいと確信する。その一つとして、両端に硫黄-窒素三重結合を有する配位子 ($\text{Ph}_2\text{S}(\text{=N}(\text{Ph}_2)\text{S}=\text{N})_2$ (3) の合成に成功した研究成果に関しては、無機化学の分野で評価の高い学術雑誌 (Inorganic Chemistry) に掲載された。