

平成21年5月26日現在

研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19550051  
 研究課題名（和文） 新奇な硫黄—窒素三重結合を鍵とする新規配位子の錯形成と機能発現  
 研究課題名（英文） Complexation of Novel Ligands with unusually Sulfur–Nitrogen Triple Bond and Functional Expression

## 研究代表者

藤井 孝宜 (FUJII TAKAYOSHI)  
 日本大学・生産工学部・准教授  
 研究者番号：00283060

研究成果の概要：本研究課題では、 $S\equiv N$  と  $S=NH$  結合を備え持つスルファンニトリル配位子の合成を行い、得られた配位子を活用し以下の特性を見出した。1) 各スルファンニトリル配位子は、種々の金属イオンに対して配位能を有すること、2) 各スルファンニトリル配位子は、水性二相系において、特定の pH 領域で各種金属イオンを定量的に抽出できること、3) 各スルファンニトリル配位子とフェナントロリン誘導体からなる混合配位子型 Pt 錯体は、発光特性を有することを見出した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：有機元素化学・硫黄—窒素三重結合・スルファンニトリル・錯体化学・構造化学

## 1. 研究開始当初の背景

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。最近、研究代表者らは独自の方法により、硫黄—窒素三重 ( $S\equiv N$ ) 結合を有する  $\lambda^6$ -スルファンニトリル類の合成に成功している。この  $S\equiv N$  結合は極めて希な結合であり、本研究ではこの新奇な結合を鍵とした

2 座金属配位子を活用し、その特殊機能の開拓を行うことを目的としている。

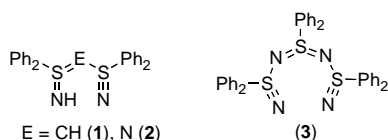
## 2. 研究の目的

本研究課題は、 $S\equiv N$  結合と  $S=NH$  結合を備え持つスルファンニトリル配位子 ((HN=)Ph<sub>2</sub>S=E-SPh<sub>2</sub>( $\equiv N$ ), E = CH (1), N (2)) と両端に  $S\equiv N$  結合を有する配位子 (Ph<sub>2</sub>S(=N-SPh<sub>2</sub>( $\equiv N$ ))<sub>2</sub>, (3)) を用いて、(1) 各種金属錯体の合成とキャラクタリゼーション、(2) 各種金属イオンの分離能の評価および、(3) 新規発光性金属錯体としての利用を試み、それらの特殊機能の開拓を行う

ことを目的としている。

### 3. 研究の方法

本研究課題は、S=N 結合と S=NH 結合を備え持つ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** を用いて、(1) 各種金属錯体の合成とキャラクタリゼーション、(2) 有価金属の高選択的分離誘導化剤および、(3) 新規発光性金属錯体としての利用を試みた。以下に具体的な方法を示す。



#### (1) 各種金属錯体の合成とキャラクタリゼーション

配位子 **1—3** の合成は、市販されているジフェニルスルフィニド ( $\text{Ph}_2\text{S}=\text{NH}$ ) と Selectfluor™ より簡便に得られるフルオロ- $\lambda^6$ -スルファンニトリル ( $\text{Ph}_2\text{FS}=\text{N}$ ) をビルディングブロック剤とし用い、本研究課題の準備で確立した方法で行った。得られた配位子 **1—3** と遷移金属イオンとの錯形成能の評価を行った。配位能や組成比などについては、UV-vis 分光光度計を用いた連続変化法により明らかにし、単離可能な錯体については、単結晶 X 線構造解析により分子構造を明らかにした。

#### (2) 金属イオンの高選択的分離誘導化剤としての活用

配位子 **1—3** を用いた各金属イオンの分配挙動について検討した。用いる媒体としては、最近有機溶媒/水抽出系に代わる方法として注目されている水性二相系を用いた。この抽出方法は、2 種類の水溶性高分子または高分子と塩の水溶液が用いられているが、本研究では利用価値が確認されている PEG/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  二相系を用いて検討した。検討方法としては、各金属イオンの抽出率に及ぼす pH の影響および、抽出化学種を明らかにするための添加量の効果、配位子構造による抽出率の影響などについて検討した。

#### (3) 新規発光性金属錯体の創製

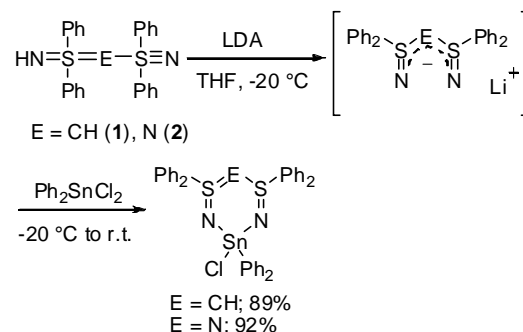
配位子 **1—3** を有する各金属錯体について発光特性を調べた。配位子 **1—3** については、合成・単離が可能な各金属錯体に対し、分光蛍光光度計を用いて発光の有無を調べた。また、配位子 **1—3** においては、1,10-フェナントロリン誘導体などの発光特性を示す配位子と共存配位子した金属錯体を合成し、それらの分光特性を検討した。

## 4. 研究成果

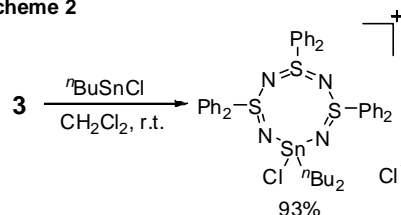
### (1) 各種金属錯体の合成とキャラクタリゼーション

配位子 **1—3** の両端窒素原子が二座配座することを検証するため、NMR での評価が可能な 14 族金属であるスズ原子を用いて、錯形成反応を試みた。まず、化合物 **1**, **2** と有機スズ試薬との反応は、化合物 **1**, **2** を塩基で処理することにより、アニオン性配位子を調製し、その後、ジフェニルスズジクロリドと反応させることで目的化合物を得ることに成功した (Scheme 1)。得られた化合物の同定は、各種スペクトルおよび単結晶 X 線構造解析により明らかにした。構造解析の結果、予期したように化合物 **1**, **2** の両端窒素原子が、スズ原子に配位した 6 員環構造を形成していることが分かった。また、化合物 **3** とジブチルスズジクロリドとをジクロロメタン中、室温で反応させることにより、両端のニトリロ窒素が 1 つのスズ原子に配位した 8 員環化合物が得られた (Scheme 2)。上述の反応よりスルファンニトリル配位子 **1—3** がキレート環を形成することが明らかになった。

#### Scheme 1

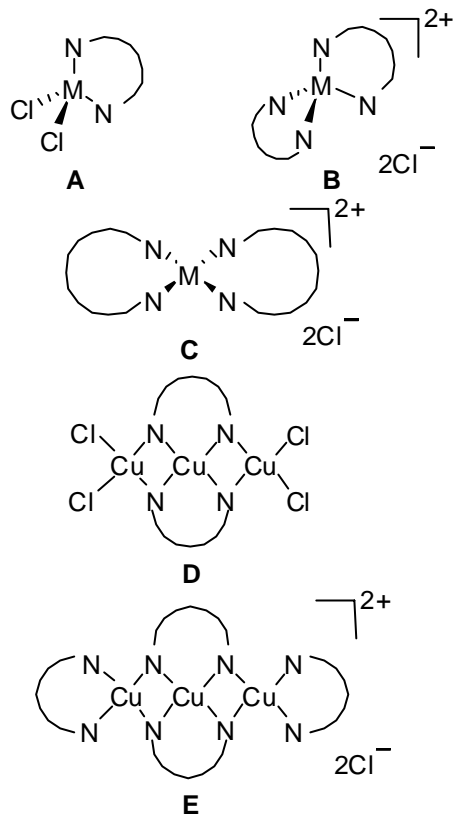


#### Scheme 2



次に代表的な遷移金属である Co(II), Ni(II), Cu(II) の塩化物イオン ( $\text{MCl}_2$ ) との錯形成反応を試みた。中性配位子 **3** と各種金属イオンとの反応では、錯形成反応が進行し、反応の混合比により錯体 **A—C** が生成することを単結晶 X 線構造解析により明らかにした。この遷移金属錯体は、中員環を形成することから、非常に珍しい錯体である。一方、アニオン性配位子 **1**, **2** と各種金属イオンとの反応では、Co(II), Cu(II) イオンとの錯形成が確認できたが、Ni(II) イオンとの反応では、配位子の安定度が低いため対応する錯体を得ることが出来なかった。また、興味深いこ

とに得られた錯体の分子構造を明らかにしたところ、3核錯体C、Dが得られることが分かった。これらの結果より、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金属錯体を得られることをはじめて明らかにした。

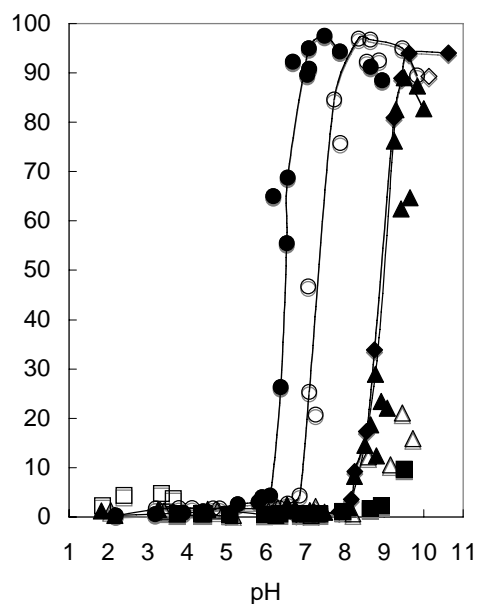


**Figure 1.** Structural representation of complexes.

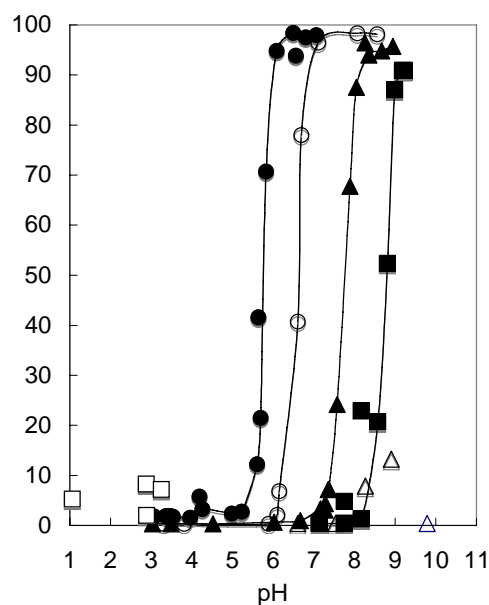
(2) 金属イオンの高選択分離誘導剤としての活用

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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)水性二相系における各種金属イオンの溶媒抽出実験を行った。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 2-4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 2)。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

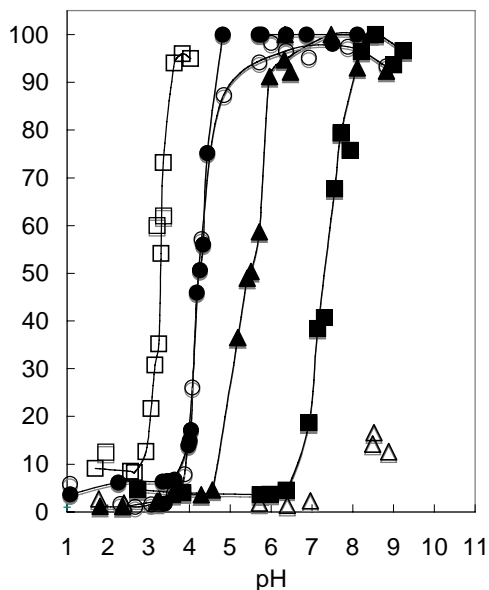
10以上の領域においては、どの金属イオンも抽出することができなかった。この理由としては、形成した錯体が不安定であること、水酸化物として沈殿してしまうこと、二相系界面への吸着などが考えられる。



**Figure 2.** Effect of pH on the extraction of metal ions with **1** in the PEG-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous two-phase system. M = Mn(II) (■), Fe(III) (□), Co(II) (▲), Ni(II) (△), Cu(II) (●), Zn(II) (○), Cd(II) (○).



**Figure 3.** Effect of pH on the extraction of metal ions with **2** in the PEG-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous two-phase system. M = Mn(II) (■), Fe(III) (□), Co(II) (▲), Ni(II) (△), Cu(II) (●), Zn(II) (○).



**Figure 4.** Effect of pH on the extraction of metal ions with **3** in the PEG- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aqueous two-phase system. M = Mn(II) (■), Fe(III) (□), Co(II) (▲), Ni(II) (△), Cu(II) (●), Zn(II) (○).

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 3)。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  $pK_a$  ( $pK_a = 7.86$ ) 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 4)。

上記のように配位子 **1**—**3** を抽出剤として、PEG- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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。

### (3) 新規発光性金属錯体の創製

配位子 **1**—**3** を用いてフェナントロリン誘導体との混合配位子型 Pt 錯体の合成に成功した。得られた各錯体の発光特性を調べたところ、発光が確認でき、特に  $[\text{Pt}(\text{phen})\mathbf{1}]2\text{ClO}_4$  および、 $[\text{Pt}(\text{phen})\mathbf{2}]2\text{ClO}_4$  錯体において、室温、溶液中で発光が確認でき、スルファンニトリル配位子が、発光に有効な補助配位子として利用できることをはじめて明らかにし

た。また、 $[\text{Pd}_3]\text{Cl}_2$  錯体の合成にも成功し、この錯体は、Pd 錯体では珍しく発光性を示すことを見出した。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Takayoshi Fujii, Sayaka Iwata, Mitsuo Hirata, Kazuhiro Mizutani, Shintarou Sayama, Toshiaki Yoshimura, Tsukasa Nakahodo, and Takeshi Akasaka, Syntheses and crystal structures of  $[\text{ClPh}_2\text{Sn}\{\text{E}(\text{Ph}_2\text{SN})_2\}]$  (E = CH, N), *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, (2009), inpress, 査読有り
- ② Takayoshi Fujii, Mihoko Kanno, Mitsuo Hirata, Tsukasa Nakahodo, Takatsugu Wakahara, and Takeshi Akasaka, Synthesis and Characterization of Co(II), Ni(II), and Cu(II) Complexes Containing Eight-Membered Disulfanenitrile Chelating Ring, *Inorganica Chimica Acta*, 361, 2540-2546 (2008), 査読有り

[学会発表] (計 4 件)

- ① 藤井孝宜, ジスルファンニトリルを配位子とするパラジウム(II)錯体の合成, 構造および発光特性, 日本化学会第 89 春季年会, 2009 年 3 月 29 日, 日本大学
- ② 藤井孝宜, ジスルファンニトリルを配位子とするパラジウム(II)錯体の合成とルミネッセンス, 第 19 回基礎有機化学討論会, 2008 年 10 月 3 日, 大阪大学
- ③ 藤井孝宜, イミノイリドスルファンニトリル配位子を有する白金(II)錯体の合成とルミネッセンス, 第 19 回基礎有機化学討論会, 2008 年 10 月 3 日, 大阪大学
- ④ 藤井孝宜, スルホジイミノスルファンニトリルを配位子とする遷移金属錯体の合成と構造, 第 57 回錯体化学討論会, 2007 年 9 月 25 日, 名古屋工業大学

[その他]

ホームページ

<http://www.ic.cit.nihon-u.ac.jp/staff/professor/index19.html>

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

藤井 孝宜 (FUJII TAKAYOSHI)  
日本大学・生産工学部・准教授  
研究者番号：00283060