

# 水溶性 Schiff 塩基コバルト錯体の合成と その電気化学的性質

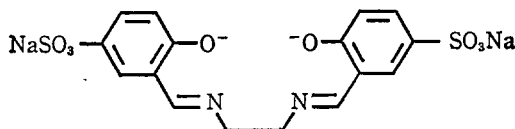
御代川 貴久夫

## 1 緒言

4 座配位 Schiff 塩基を配位子とする平面型コバルト (II) 錯体はコバルトイオン上に不対電子を有するので、他の不対電子を有する分子例えば一酸化窒素<sup>1)</sup>、二酸素<sup>2)</sup>およびアルキル基<sup>3)</sup>と反応して、これらを配位した 5 もしくは 6 配位型のコバルト錯体を生成する。これらの錯体は形式的にはコバルト (II) 錯体であるが化学的性質はむしろコバルト (III) 錯体に類似しており<sup>4)</sup>コバルトイオンの電子状態には興味をもたれる。錯体の電気化学的性質は中心金属の電子状態についての情報を与えてくれるが、これらコバルト錯体の電気化学的性質についての研究はこれら錯体が限定された有機溶媒にしか可溶でないために今まではあまり行なわれていない<sup>5)</sup>。

本研究では電気化学的研究が容易に行なえる水溶性錯体を、配位子に N, N'-エチレンビス (サリチリデンアミンato-5-スルホン酸) 2 ナトリウム (Fig. 1,  $\text{Na}_2(5\text{-S-salen})\text{H}_2$  と略記) を用いて、合成しそれらの電気化学的性質を調べた。

Fig. 1.  $\text{Na}_2(5\text{-S-salen})$



## 2 実験

2.1 配位子の合成: サリチルアルデヒド-5-スルホン酸ナトリウム<sup>6)</sup> ( $\text{Na}(5\text{-S-sal})\text{H}$  と略記) および  $\text{N}, \text{N}'$ -エチレンビス (サリチリデンアミンナト-5-スルホン酸) 2 ナトリウム<sup>7)</sup> は文献の方法によって合成した。

2.2 錯体の合成: 表1に示す本研究で合成した錯体は次の3つのいずれかの方法で合成することができる。

A. 金属塩, サリチルアルデヒド-5-スルホン酸ナトリウム, およびエチレンジアミンの水溶液を混合して反応させる。

B. あらかじめ合成したサリチルアルデヒド-5-スルホン酸ナトリウムの金属錯体とエチレンジアミンの水溶液を混合して反応させる。

C.  $\text{Na}_2[\text{Co}(5\text{-S-salen})]$  の水溶液に配位子となる気体を通じることによって反応させる。

ビス (サリチルアルデヒドナト-5-スルホン酸) コバルト (II) 2 ナトリウム,  $\text{Na}_2[\text{Co}(5\text{-S-sal})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  は文献の方法<sup>7)</sup>によって合成した。

$\text{N}, \text{N}'$ -エチレンビス (サリチリデンアミンナト-5-スルホン酸) ニッケル (II) 2 ナトリウム,  $\text{Na}_2[\text{Ni}(5\text{-S-salen})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ : 20 mmol の  $\text{Na}(5\text{-S-sal})\text{H}$  と 10 mmol の酢酸ニッケル4水塩を適量の水に溶解させ, 10 mmol エチレンジアミンの水溶液と混合し加熱後冷却した。この水溶液に 50 ml の  $\text{NN}'$ -ジメチルホルムアミド (DMF) を加えて沈殿が生じるまで溶液を濃縮し冷却して生成した結晶を口別単離した (方法 A)。錯体の飽和水溶液に DMF を加え沈殿が生じるまで溶液を濃縮し冷却して再結晶した。

$\text{N}, \text{N}'$ -エチレンビス (サリチリデンアミンナト-5-スルホン酸) コバルト (II) 2 ナトリウム,  $\text{Na}_2[\text{Co}(5\text{-S-salen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 文献の方法<sup>7)</sup>を若干改良して合成した。10 mmol の  $\text{Na}_2[\text{Co}(5\text{-S-sal})_2]$  と 10 mmol のエチレンジアミンの水溶液を精製した窒素で十分に脱気した後に混合し溶液を窒素中で約 1 時間還流した後に濃縮, 生成した沈殿を口別して単離した (方法 B)。

$\text{N}, \text{N}'$ -エチレンビス (サリチリデンアミンナト-5-スルホン酸) ニト

ロシルコバルト (III) 2 ナトリウム,  $\text{Na}_2[\text{Co}(5\text{-S-salen})\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 10 mmol の  $\text{Na}_2[\text{Co}(5\text{-S-sal})_2]$  と 10 mmol のエチレンジアミンの水溶液を精製した窒素で十分に脱気したのちに混合し室温でその溶液に一酸化窒素を 20 分間通した後冷却して析出した結晶を口別単離した (方法 C). 錯体の飽和水溶液にエタノールを加えて冷却することによって再結晶を行った. この錯体は  $\text{Na}_2[\text{Co}(5\text{-S-salen})]$  の水溶液に一酸化窒素を送ることによっても合成することができる. この錯体の N—O 伸縮振動による IR 吸収ピークは  $1500 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$  の領域で観測されると期待されるが, 配位子による大きな吸収帯が同一の領域にあるために確認できなかった.

N, N'-エチレンビス (サリチリデンアミナトナト—5—スルホン酸) アンミンプロモコバルト (III) 2 ナトリウム,  $\text{Na}_2[(\text{Co}(5\text{-S-salen})(\text{NH}_3)\text{Br})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : 20 mmol の  $\text{Na}(5\text{-S-sal})$ , 10 mmol のエチレンジアミンおよび 10 mmol の臭化コバルト 6 水塩を 50 mL の水に溶解し, 5 mL の濃アンモニア水を徐々に加えた後にこの溶液を 1 時間還流し, エタノールを溶液がすこし濁るまで徐々に加えた後に冷却した. 生成した沈殿を口別しエタノール, ジエチルエーテルで洗った (方法 A). 得られた沈殿を適量の水にとかし, 熱ろ過後溶液がすこし濁るまでエタノールを加え, 溶液を冷却して再結晶を行った.

$\mu$ -ペルオキソビス [N, N'-エチレンビス (サリチリデンアミナト—5—スルホン酸) コバルト (II)] 4 ナトリウム,  $\text{Na}_4[\{\text{Co}(5\text{-S-salen})_2\}\text{O}_2] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ : 文献の方法<sup>7)</sup>を若干改良して合成した. 精製した窒素で充分脱気した 20 mmol の  $\text{Na}(5\text{-S-sal})$  と 10 mmol のエチレンジアミンを含む水溶液に窒素で脱気した 10 mmol の塩化コバルトの水溶液を加えた後に窒素を送りながら 1 時間加熱し冷却して生じた沈殿を窒素中で口別した. 口液に酸素を 15 分間送りエタノールを加えると沈殿が生じた. 再結晶は加熱をせずに作った酸素錯体の飽和溶液に酸素を 10 分間送った後にエタノールを少量加えて行なった.

2.3 測定: 熱分析曲線は理学電気製 8002 示差走査熱量分析装置を用いて, 窒素気流で, 昇温速度毎分  $10^\circ\text{C}$  で記録した. 導電率は東亜製 CM—15A 伝導度計を用いて  $25^\circ\text{C}$  で  $0.01 \text{ mol/dm}^3$  の塩化カリウム溶液を基準にして, 錯

体の  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  の水溶液で測定した。ポーラログラムの測定は柳本製 P-1000 ポーラログラフ装置を用いて塩化カリウム ( $0.01 \text{ mol/dm}^3$ ) とゼラチン (0.01%) を含む錯体水溶液 ( $1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ) を試料として滴下電極法によって行った。ただしニトロシル錯体およびコバルト (II) 錯体は水溶液状態では酸化される可能性があるため塩化カリウムおよびゼラチンを含む水溶液を精製した窒素で充分脱気した後に必要量の錯体を直接溶解させて測定を行なった。

### 3 結果と考察

表1に合成した錯体の性質をまとめて示す。これら錯体のうち  $\text{Na}_2[\text{Ni}(5\text{-S-salen})]$ ,  $\text{Na}_2[\text{Co}(5\text{-S-salen})(\text{NH}_3)\text{Br}]$  および  $\text{Na}_2[\text{Co}(5\text{-S-salen})\text{NO}]$  は本研究ではじめて合成された錯体である。金属の定量値、加熱による重量減はすべての錯体が含水塩として単離されたことを示す。また有効磁気モーメントの値より固相ではニッケル (II) およびコバルト (II) 錯体は平面型4配位構造であり、コバルトアンミン (III) 錯体は8面体型6配位構造であると考えられる。酸素およびニトロシル錯体の配位構造は、直接の証拠は無いが、類似の錯体の構造を参考にしてそれぞれ  $\mu$ -ペルオキソ型の6配位<sup>7)</sup>、ペンタ-NO型の5配位構造<sup>1)</sup>と推定した。水溶液中の錯体の当量電導度の値は組成式から予想されたように酸素錯体を除く全ての錯体が1:2電解質であり酸素錯体は1:4電解質であることを示す<sup>8)</sup>。

配位子  $\text{Na}_2(5\text{-S-salen})\text{H}_2$  および4種の錯体のD.C.ポーラログラフを図2に示す。配位子  $\text{Na}_2(5\text{-S-salen})\text{H}_2$  では  $-1.5 \text{ V}$  附近に小さい還元波がみられる。ニッケル錯体は半波電位  $-1.44 \text{ V}$  にニッケル (II) からニッケル (I) への還元反応に帰属できる還元波がみられるが、この電位では配位子の還元が重なるために波形解析はできなかった。同様な平面型4配位構造をもつテトラシアノニッケル (II) 錯体の水溶液中での還元電位は  $-1.42 \text{ V}$  と報告されている<sup>9)</sup>。

コバルト (II) 錯体では半波電位  $-1.14 \text{ V}$  のコバルト (II) からコバルト

(I) への還元に帰属できる還元波が見られる。アンミンコバルト(III)錯体では半波電位  $-0.55$  および  $-1.19$  で波高比が 1:1 の還元が起こる。第1波はコバルト(III)からコバルト(II)への還元で、その波形は還元が非可逆反応であることを示している。6配位構造のコバルト(III)錯体であるヘキサアンミンコバルト(III)では  $-0.3$  V でトリス(エチレンジアミン)コバルト(III)では  $-0.475$  V でコバルト(III)からコバルト(II)への還元が起こると報告されている<sup>9)</sup>。第2波の還元反応は  $\text{Na}_2[\text{Co}(5\text{-S-salen})]$  のポーラログラムを参考にしてコバルト(II)からコバルト(I)への可逆的還元反応に帰属できる。

ニトロシル錯体でも半波電位  $-0.43$  および  $-1.19$  V で2段階の還元が起こりその波高比はほぼ 1:1 である。 $\text{Na}_2[\text{Co}(5\text{-S-salen})(\text{NH}_3)\text{Br}]$  および  $\text{Na}_2[\text{Co}(5\text{-S-salen})]$  のポーラログラムを参考にして第1波はコバルト(III)からコバルト(II)への非可逆的還元で、第2波はコバルト(II)からコバルト(I)への可逆的還元で、コバルト(III)からコバルト(II)への還元にもなって遊離した  $\text{NO}^-$  基は水と反応して  $\text{NOH}$  と  $\text{OH}^-$  基になると考えられる。

酸素錯体では半波電位  $-0.56$  および  $-1.18$  V での2段階の還元が起こりその波高比はほぼ 1:1.5 である。ニトロシル錯体同様第1波はコバルト(III)からコバルト(II)へ、第2波はコバルト(II)からコバルト(I)への還元で、波高比が 1:1 ではないのは第2波がアルカリ性水溶液における酸素の第2波の還元波と重なったためと考えられる。すなわち酸素錯体の半波電位  $-0.56$  V で起こったコバルト(III)からコバルト(II)への還元にもなって遊離した  $\text{O}_2^-$  は水と反応して  $\text{HO}_2^-$  と  $\text{OH}^-$  となり、ついで  $-1.18$  V でのコバルト(II)からコバルト(I)への還元と同時に  $\text{HO}_2^-$  の還元が起こったと考えられる。

以上述べてきた本研究の対象とした錯体の電極反応とそれに対応する半波電位および波高比を表2にまとめて示す。コバルトニトロシル錯体および酸素錯体の中心コバルトイオンの酸化状態は組成式から判断すると II であると考え

られるが、ポーラログラフィーの結果からはこれらの錯体の中心コバルトイオンの酸化状態は III に近いと考えられ、形式的には  $\text{Co(III)}-\text{NO}^-$  および  $\text{Co(III)}-\text{O}_2^{2-}-\text{Co(III)}$  の電子構造を取るものと考えられる。またニトロシル錯体のコバルト (III) からコバルト (II) への還元に対応する半波電位 ( $-0.43\text{ V}$ ) が酸素錯体 ( $-0.56\text{ V}$ ) およびアンミン錯体 ( $-0.55\text{ V}$ ) のそれらよりも小さいのはニトロシル錯体の  $\text{NO}^-$  基から  $\text{Co(III)}$  イオンの  $\pi$ - 供与結合<sup>10)</sup>による  $\text{Co(III)}$  イオンの親電子性の減少によるものと推定される<sup>5)</sup>。

#### 謝辞

本研究に協力して下さった福岡大学理学部化学科分析化学研究室の皆様へ感謝します。

#### 参考文献とノート

- 1) M. Tamaki, I. Masuda, and K. Shinra, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1969, **42**, 2358.
- 2) A. L. Crumbliss and F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 55.
- 3) G. N. Schrauzer, J. W. Silbert, and R. J. Windgassen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 6681.
- 4) 例えばコバルト (II) 錯体が容易に空気酸化されるのに対しこれら錯体は酸化されないし、熱分解挙動もコバルト (III) 錯体に類似している; cf. K. Miyokawa, H. Masuda, and I. Masuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1989, **62**, 1338.
- 5) A. Bigotto, G. Costa, G. Mestroni, G. Peliizer, A. Pudeddu, E. Reisenhofer, L. Stefani, and G. Tazzer, *Inorg. Chem. Acta*, 1970, **41**.
- 6) F. Brau, *Monatsh. Chim.*, 1897, **18**, 123.
- 7) K. J. Berry, F. Moya, K. S. Murray, A. M. B. Bergen, and B. O. West, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1982, 109.
- 8) W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, 1971, **7**, 81.
- 9) 化学便覧 (基礎編), 日本化学会, 丸善, 東京, 1975, pp. 1584-1589.
- 10) R. F. Fenks and R. L. Dekok, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 437; H. Masuda, K. Miyokawa, and I. Masuda, *Thermochim. Acta*, 1985, **84**, 337.

Table 1. Characterization of the Complexes

Complex	Metal		Weight loss/%		$A$ $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$	$\frac{\mu_{e,\pi}}{\mu_B}$	Color
	Found	(Calcd)	Found	(Calcd)			
$\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{5-S-salen})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	10.84(10.95)	1.91( 1.54)	87.0		dia	Reddish Brown	
$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{5-S-salen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10.65(10.42)	7.21( 6.37)	71.5		2.51	Brown	
$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{5-S-salen})(\text{NH}_3)\text{Br}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	8.42( 8.68)	7.75( 7.94)	72.0		dia	Brown	
$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{5-S-salen})\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9.86( 9.90)	5.38( 6.05)	75.5		dia	Green	
$\text{Na}_4[\text{Co}(\text{5-S-salen})_2\text{O}_2] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	8.51( 8.66)	22.5(22.2)	138		dia	Green	

Table 2. Summary of Polarographic Data of the Complexes

Complex	Electrode Reaction	Half-wave Potential/V	Wave Height/ $\mu\text{A}$
$\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{5-S-salen})]$	$[\text{Ni}(\text{5-S-salen})]^{2-} + e^- \rightarrow [\text{Ni}(\text{5-S-salen})]^{3-}$	-1.44	3.94
$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{5-S-salen})]$	$[\text{Co}(\text{5-S-salen})]^{2-} + e^- \rightarrow [\text{Co}(\text{5-S-salen})]^{3-}$	-1.19	2.61
$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{5-S-salen})(\text{NH}_3)\text{Br}]$	$[\text{Co}(\text{5-S-salen})(\text{NH}_3)\text{Br}]^{2-} + e^- \rightarrow [\text{Co}(\text{5-S-salen})]^{3-}$	-0.55	2.31
$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{5-S-salen})\text{NO}]$	$[\text{Co}(\text{5-S-salen})]^{2-} + e^- \rightarrow [\text{Co}(\text{5-S-salen})]^{3-}$	-1.19	2.30
$\text{Na}_2[\text{Co}(\text{5-S-salen})\text{NO}]$	$[\text{Co}(\text{5-S-salen})\text{NO}]^{2-} + e^- \rightarrow [\text{Co}(\text{5-S-salen})]^{3-} + \text{NO}^-$ $\text{NO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NOH} + \text{OH}^-$	-0.43	1.20
$\text{Na}_4[\text{Co}(\text{5-S-salen})_2\text{O}_2]$	$[\text{Co}(\text{5-S-salen})]^{2-} + e^- \rightarrow [\text{Co}(\text{5-S-salen})]^{3-}$	-1.19	1.34
	$[\text{Co}(\text{5-S-salen})]_2\text{O}_2^{4-} + e^- \rightarrow 2[\text{Co}(\text{5-S-salen})]^{3-} + \text{O}_2^{2-}$ $\text{O}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.56	1.51
	$[\text{Co}(\text{5-S-salen})]^{2-} + e^- \rightarrow [\text{Co}(\text{5-S-salen})]^{3-}$ $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 3\text{OH}^-$	-1.18	2.29

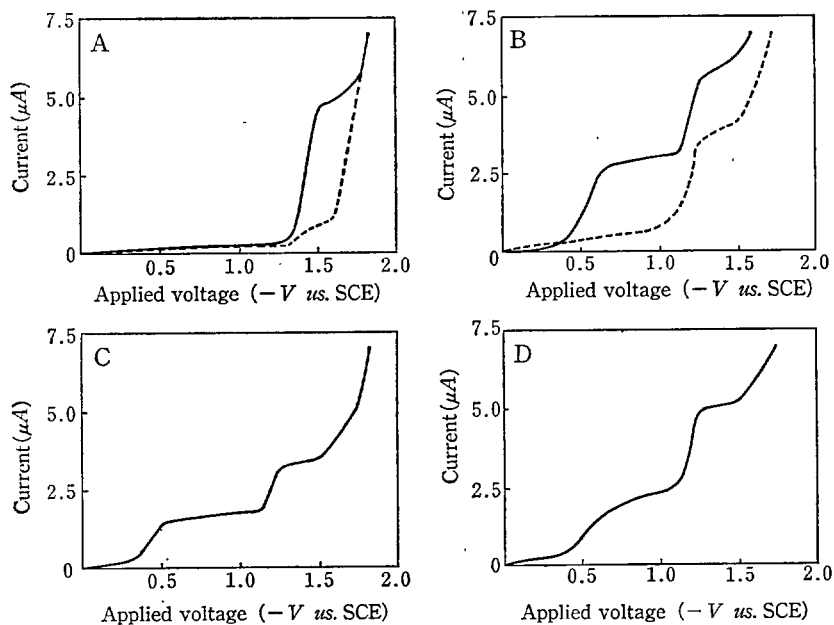


Fig. 2. D. c. polarograms for the complexes in  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  at 293K.

A:  $\text{Na}_2[\text{Ni}(5\text{-S-salen})]$  (—) and  $\text{Na}_2(5\text{-S-salen})\text{H}_2$  (.....); B:  $\text{Na}_2[\text{Co}(5\text{-S-salen})(\text{NH}_3)\text{Br}]$  (—) and  $\text{Na}_2[\text{Co}(5\text{-S-salen})]$  (.....); C:  $\text{Na}_2[\text{Co}(5\text{-S-salen})\text{NO}]$ ; D:  $\text{Na}_4[\text{Co}(5\text{-S-salen})_2\text{O}_2]$

(一橋大学助教授)