

スルホンアミド型キレート試薬. 2-(メタンスルホンアミドメチル)ピリジン及び 2-(トリフルオロメタンスルホンアミドメチル)ピリジンの合成と金属キレートの安定度定数

守口 良毅^{*⑩}, 吉松 俊夫^{**}, 高木 誠, 上野 景平^{***}

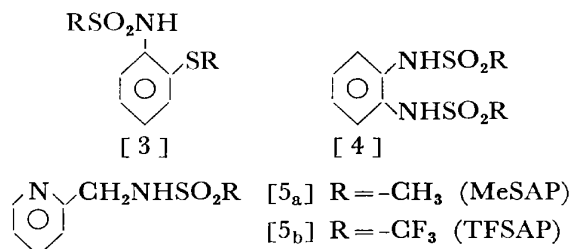
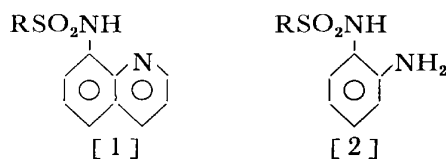
(1981 年 12 月 1 日受理)

スルホンアミド型キレート試薬, 2-(メタンスルホンアミドメチル)ピリジン (MeSAP, HL) 及び 2-(トリフルオロメタンスルホンアミドメチル)ピリジン (TFSAP, HL) を合成し, コバルト, ニッケル, 銅, 亜鉛, カドミウム, 水銀, 鉛の 2 価金属及び鉄(III) とのキレートの安定度定数を水及び 45 % (v/v) ジオキサン-水中で, pH 滴定法により測定した. ML キレート (1:1 キレート) の安定度は Irving-Williams の序列に従い, オキシンのなどのフェノール系配位子に似た挙動をとるが, ML キレートから ML₂ キレートが生成するに当たっては, フェノール系配位子の場合に比べて, 2 価金属の中での銅(II) 錯体の安定性の度合いが, やや低くなっていることが分かった. これは, スルホンアミド基の N-配位による立体的なかさ高さが影響したものと思われる.

1 緒 言

著者らは分離分析の立場から, 金属選択性に優れた新しい型のキレート試薬を探索し, 一級アミンをスルホンアミド化して得られる一群の化合物に着目した. これらのスルホンアミドはフェノールに匹敵する酸性を持っており, 従ってフェノール系キレート試薬に比べられる新しい型のキレート試薬群となる可能性がある. さきの速報において, 著者らは [1]~[4] に示す一連のスルホンアミド誘導体が形成する金属キレートの組成や溶媒抽出挙動を検討し, この可能性を裏付ける結果を得たり.

本報では, [5] において R が CH₃ である 2-(メタンスルホンアミドメチル)ピリジン (MeSAP) 及び R が CF₃ である 2-(トリフルオロメタンスルホンアミドメチル)ピリジン (TFSAP) について, 代表的な遷移金属イオンとのキレート安定度定数を, pH 滴定法によって調べた.



2 配位子の合成

2.1 MeSAP の合成

2-アミノメチルピリジン 7.41 g (69 mmol) を無水ピリジン 40 ml に溶かし, これを室温に保ちながら, メタンスルホンクロリド 9.02 g (79 mmol) をベンゼン 30 ml に溶かして冷却下に滴下し, 室温で 1 時間, 続いて 60 °C で 1 時間かくはんした. 少量の水を加えた後, メタンスルホンクロリドと等モルの水酸化ナトリウム水溶液を加え, 混合物を減圧下に濃縮乾固した. 残留物をクロロホルムで抽出し, 抽出液を小型のシリカゲルカラムに通した後濃縮し, 減圧蒸留した {(142~166) °C/0.1 mmHg}. 粗収量 8.9 g (収率 70 %). 得られた低融点の固体を水-メタノールから再結晶し融点 (47.0~47.8) °C の白色結晶を得た. 収量 3.4 g (収率 25 %), 元素分析 (C₇H₁₀O₂N₂S·1/2 H₂O としての計算値) C: 43.33(43.07), H: 5.70(5.68), N: 14.39(14.35).

* 福岡教育大学化学教室: 福岡県宗像市赤間 729

** 鞍手高等学校: 福岡県直方市山部

*** 九州大学工学部合成化学教室: 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1

2.2 TFSAP の合成

2-アミノメチルピリジン 7.49 g (69 mmol) とトリエチルアミン 8.4 g (83 mmol) をピリジン 50 ml に溶かし, 氷冷下にトリフルオロメタンスルホンクロリド 11.7 g (69 mmol) とベンゼン 15 ml の混合物に滴下した. 10 °C 以下で1時間かき混ぜた後, 水酸化ナトリウム 6.5 g (160 mmol) を水 100 ml に溶かして加え, 次いでピリジン臭がなくなるまで減圧下に濃縮乾固した. 残留物を水 40 ml に溶解, 活性炭で処理し, 塩酸を加え, pH 5~6 に調整すると白色結晶が得られた. これをクロロホルムから再結晶した. 収量 4.7 g (収率 28 %). 融点 (105.1~105.5) °C, 元素分析 (C₇H₇O₂N₂ SF₃ としての計算値) C : 34.71 (35.00), H : 3.00 (2.93), N : 12.25 (11.66).

3 安定度定数の測定

3.1 試 薬

ジオキサン: 文献記載²⁾の方法に従って使用直前に精製した.

標準水酸化カリウム溶液: 炭酸塩を含まない 1 M 水酸化カリウム水溶液 "Dilute it" (J. T. Baker 製) を用いた. 水溶液系の実験では脱イオン水で希釈して 0.1 M とし, ジオキサン-水混合溶媒系の実験ではジオキサンと脱イオン水で希釈して 0.2 M 45 % (v/v) ジオキサン-水溶液とし, フタル酸水素カリウムで標定した.

重金属塩水溶液: 塩化水銀(II) 以外はすべて金属の硝酸塩を用い, キレート滴定法により標定した. 試薬はいずれも市販特級品を用いた.

3.2 装置及び方法

pH 滴定は 0.01 M 硝酸カリウムを含む 45 % (v/v) ジオキサン-水混合溶媒中で行った. MeSAP については, 0.1 M 硝酸カリウムを含む水溶液中でも行った. 測定温度はいずれも 30 °C とした. 酸解離定数の測定では, 配位子 1.5 × 10⁻³ M 及び硝酸 3 × 10⁻³ M を含む全量 100 ml の溶液を, 安定度定数の測定では, これに更に重金属塩 5 × 10⁻⁴ M を添加した溶液を用いた. 水溶液系では 0.1 M 水酸化カリウム水溶液を, ジオキサン-水混合溶媒系では 0.2 M 水酸化カリウムジオキサン-水混合溶液を滴下しながら溶液の pH を測定した. pH メーターは, 水溶液系ではガラス電極と飽和カロメル電極を組み合わせたベックマン 1019 形研究室用 pH メーターを用いた. ジオキサン-水混合溶媒系では, ダブルジャンクション型カロメル電極 (堀場 No. 2535) の外とくに, 0.01 M 硝酸カリウムを含む 45 % (v/v) ジオキサン-水溶媒を満たして用い, pH 測定は, 堀場 F-5 (拡大目盛り付き) pH メーターによった. pH メーターの読みは常法に従って, 同一実験条件のもとで標準過塩素酸, 酢酸, 水酸化カリウム溶液を滴定することにより補正し, -log[H⁺] 目盛に換算した³⁾.

3.3 計 算

滴定曲線上で沈殿を生じない $a < 1.5$ (a は配位子 H₂L⁺ に対して加えた水酸化カリウムのモル比) の領域で, 生成する主錯体種を ML 及び ML₂ (M, L はそれぞれ金属イオン, 配位子を表す) の 2 種として計算した. Bjerrum の生成曲線から常法により⁴⁾ 逐次安定度定数 K_1^M , K_2^M を求め, これらを第 1 近似値として, 式 (1), 式 (2) に代入, 逐次近似を繰り返して最終的な安定度定数を求めた⁵⁾.

$$K_1^M = \frac{[\text{ML}]}{[\text{ML}][\text{L}]} = \frac{1}{[\text{L}]} \times \frac{\bar{n}}{(1-\bar{n}) + (2-\bar{n})K_2^M[\text{L}]} \quad \cdots \cdots (1)$$

$$K_2^M = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{ML}][\text{L}]} = \frac{1}{[\text{L}]} \times \frac{\bar{n} + (\bar{n}-1)K_1^M[\text{L}]}{(2-\bar{n})K_1^M[\text{L}]} \quad \cdots \cdots (2)$$

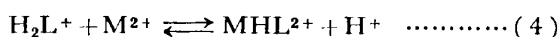
4 結果及び考察

4.1 酸解離定数

配位子 H₂L⁺ の第 1 段及び第 2 段酸解離定数 pK_{a1} , pK_{a2} はそれぞれピリジン核窒素上及びスルホンアミド窒素上のプロトンの解離に対応すると考えられる. スルホンアミド基-NHSO₂R 上のプロトンの解離性は, R が CH₃ である MeSAP では, 通常フェノール性水酸基程度であるのに対し, R が CF₃ である TFSAP では著しく解離しやすくなり, *p*-ニトロフェノールと同程度になっている. これは, TFSAP では, 隣接する-CF₃ の強い電子吸引性のために, スルホンアミド窒素上の電子密度が低下したためとみられる. これに対し, pK_{a1} は両者の間で余り大きな差はみられない.

4.2 安定度定数

4.2.1 MeSAP キレート 配位子単独, 及び金属: 配位子のモル比が 1:3 の溶液を標準アルカリで滴定した. 水溶液及びジオキサン-水混合溶媒の滴定につき, 滴定曲線を Fig. 1, Fig. 2 に示した. いずれについても銅(II), 水銀(II), 鉄(III) を除く金属では $a=1$ 付近に急な立ち上がりがみられ, $a < 1$ 領域での pH 降下はわずかである. この付近では遊離配位子の酸解離 { (3) 式 } が主反応で, ピリジン核窒素だけが金属に配位した水素錯体が生成する反応 (4) が, 並行してわずかに起こっているものと考えられる.



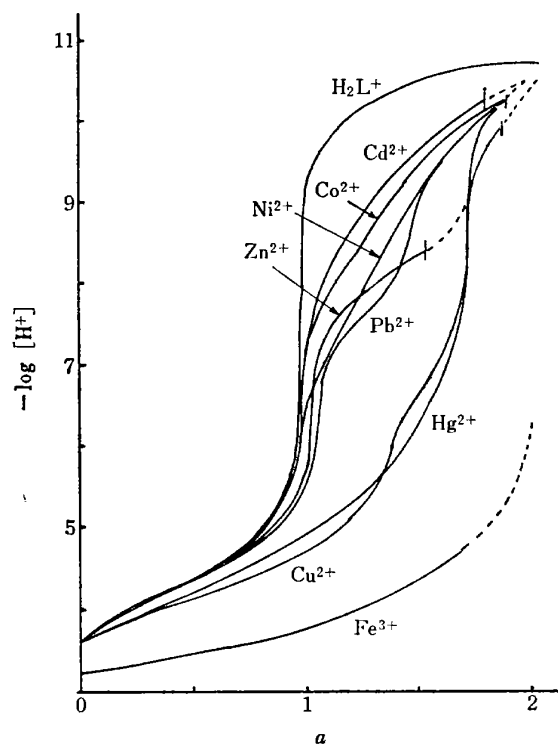
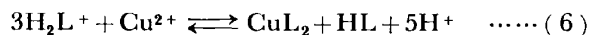
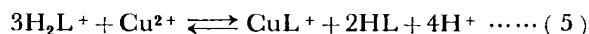


Fig. 1 Titration curves for MeSAP in the absence and presence of metal ions in water of ionic strength 0.1 (KNO_3) at 30 °C

Initial concentrations of MeSAP and metal salt are 1.5×10^{-3} M and 5×10^{-4} M, respectively; Broken lines indicate the formation of precipitates; a : Number of the moles of $\text{K}[\text{OH}]$ added per mole of ligand H_2L^+

$a > 1$ の領域では、いずれの金属についてもかなりの pH 降下が見られ、とりわけ、銅(II)、水銀(II)、鉄(III)について著しい。銅(II)の場合、 $a = 4/3$ と $5/3$ の2箇所ですぐ急な立ち上がりが見られることから、それぞれ(5)、(6)の反応による安定な 1:1、1:2 キレート生成が推定される。



水銀(II)では $a = 5/3$ で急な立ち上がりが見られることから、銅(II)における(5)、(6)と同様な反応が連続して起こり、安定な HgL^+ 、 HgL_2 キレートが生成しているとみられる。鉄(III)の場合は、水溶液中で非常に顕著な pH 降下を示し、 a が 1.7 以上で沈殿を生成するが、 a が 2 付近で急な立ち上がりが見られるので、かなり安定な FeL^{2+} 、 FeL_2^+ が連続的に生成し、更に FeL_3 、もしくは $\text{FeL}_2(\text{OH})$ 型のヒドロキソ錯体の生成も考えられる。ただし、先に報告した 8-アルカンスルホンアミドキノリン [1] の場合¹⁾に、各種の試

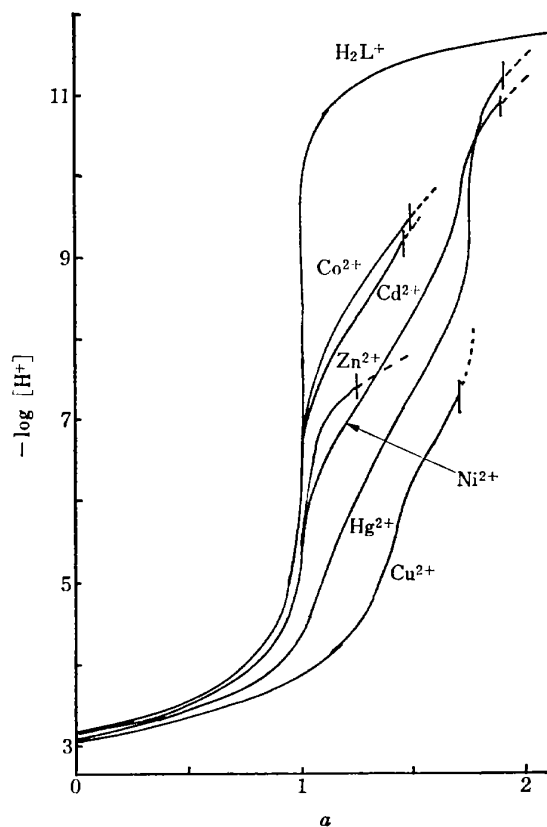


Fig. 2 Titration curves for MeSAP in the absence and presence of metal ions in 45 % (v/v) dioxane-water of ionic strength 0.01 (KNO_3) at 30 °C

Initial concentrations of MeSAP and metal salt are 1.5×10^{-3} M and 5×10^{-4} M, respectively; Broken lines indicate the formation of precipitates; a : Number of the moles of $\text{K}[\text{OH}]$ added per mole of ligand H_2L^+

みにもかかわらず FeL_3 型錯体の単離に成功しなかったことを考えると、この場合も、 FeL_3 型錯体を生成している可能性は小さいと思われる。実際、MeSAP について、 FeL_3 型錯体の単離を試みたが不成功に終わった。

45 % (v/v) ジオキサン-水混合溶媒中では鉄(II)及び鉄(III)の両方の系が、水溶液中では鉄(II)を含む系が pH 4.4 以下で沈殿を生じ、これらのキレートの安定度定数を測定することはできなかった。

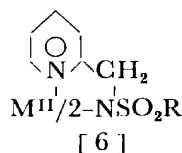
滴定中に沈殿を生じない領域での測定値をもとにして、金属キレートの安定度定数を計算し、Table 1 にまとめた。2価金属キレートの構造は [6] と考えられる。pH 滴定曲線から予想されるように、銅(II)、水銀(II)、鉄(III)の安定度定数が大きく、全般的な傾向は Irving-Williams の序列に一致している。又、水とジオキサン-水混合溶媒中とを比較すれば、いずれの金属に対しても

Table 1 Stability constants of MeSAP and TFSAP chelates at 30 °C

Ligand and medium		H ⁺ a)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)	Cd(II)	Hg(II)	Pb(II)	Fe(III)	
MeSAP water (0.1 M KNO ₃)	{	log K ₁ ^M	{ 11.22 ±0.02	{ 6.09 ±0.01	{ 6.73 ±0.01	{ 9.90 ±0.02		{ 5.58 ±0.02	{ 9.51 ±0.12	{ 6.73 ±0.04	{ 11.70 ±0.05
		log K ₂ ^M	{ 4.30 ±0.01	{ 5.05 ±0.03	{ 5.33 ±0.05	{ 7.79 ±0.02	β ₂ ^{b)} 12.16	{ 4.59 ±0.08	{ 8.10 ±0.02	{ 5.53 ±0.24	{ 11.24 ±0.06
MeSAP 45 % (v/v) dioxane-water (0.01 M KNO ₃)	{	log K ₁ ^M	{ 12.49 ±0.03	{ 7.49 ±0.12	{ 8.30 ±0.03	{ 11.47 ±0.07	ppt ^{c)}	{ 7.01 ±0.03	{ 9.67 ±0.11	ppt	ppt
		log K ₂ ^M	{ 3.14 ±0.02	{ 6.61 ±0.05	{ 7.29 ±0.06	{ 9.26 ±0.03	ppt	{ 5.93 ±0.11	{ 8.23 ±0.05	ppt	ppt
TFSAP 45 % (v/v) dioxane-water (0.01 M KNO ₃)	{	log K ₁ ^M	{ 7.74 ^{d)} ±0.02	{ 5.95 ±0.02	{ 8.34 ±0.08	{ 9.39 ±0.33	5.90 ±0.04	{ 6.10 ±0.04	{ 7.03 ±0.07	5.04 ±0.01	ppt
		log K ₂ ^M	{ 2.86 ^{e)} ±0.06	{ 4.74 ±0.02	{ 6.74 ±0.07	{ 8.18 ±0.04	5.35 ±0.07	{ 5.00 ±0.16	{ 5.53 ±0.03	4.15 ±0.01	ppt

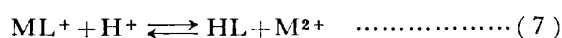
a) $\log K_1^M = pK_{a2}$, $\log K_2^M = pK_{a1}$; b) $\beta_2 = [ML_2]/[M][L]^2$; c) Not estimated because of the formation of precipitates; d) 6.5 in H₂O; e) 3.3 in H₂O

水溶液中のほうが安定度が小さく, これは外の配位子について既に報告されている一般的傾向と一致する⁶⁾.

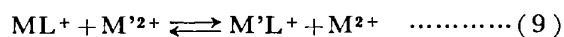


4.2.2 TFSAP キレート 45 % (v/v) ジオキサン-水混合溶媒中における pH 滴定曲線を Fig. 3 に示した. 銅(II), 亜鉛(II) では $a=5/3$ 付近に急な立ち上がりが見られ, MeSAP の場合と同様に, (6) の反応による ML_2 キレート生成に対応するものと考えられる. ニッケル(II), 水銀(II) では銅(II) と同程度の pH 降下が見られ, $a=2$ 付近で立ち上がることから, かなり安定な ML^+ , ML_2 キレートが連続的に生成し, 更に ML_3^- あるいは $ML_2(OH)^-$ の生成も推定される. その外の金属については, $a>1$ の領域で余り安定度の大きい ML^+ , ML_2 キレートが連続的に生成していることが推定される. 安定度定数を MeSAP とともに Table 1 に示す. 全般的に TFSAP のほうが安定度は低いが, 2価金属の間で比較すれば, MeSAP の場合と同様に Irving-Williams の序列に従っている.

4.3.3 スルホンアミド型配位子の特徴 スルホンアミド型配位子の特徴を明らかにするために, 既存のキレート試薬との比較を試みた. 安定度定数の間の関係を定量的に取り扱うために, 次に示すような化学平衡を考え, それらについての平衡定数を新たに定義した.



$$*K_1^H = \frac{[HL][M^{2+}]}{[ML^+][H^+]} = \frac{1}{K_{a2}K_1^M} \quad (8)$$



$$*K_1^{M'} = \frac{[M'L^+][M^{2+}]}{[ML^+][M'^{2+}]} = \frac{K_1^{M'}}{K_1^M} \quad (10)$$

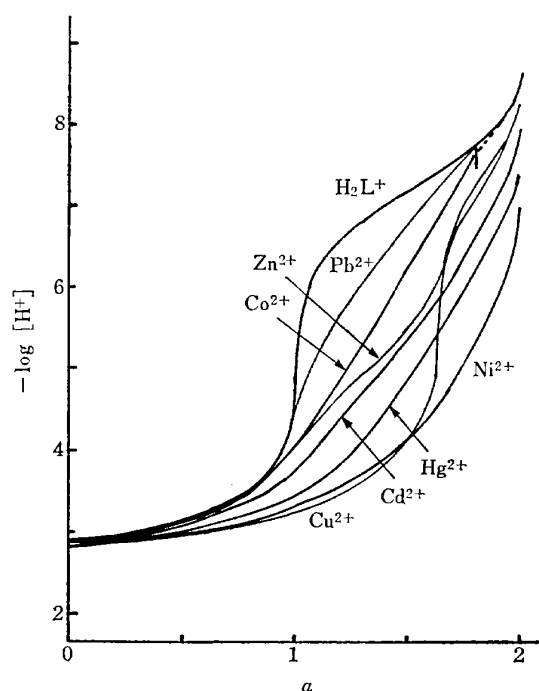
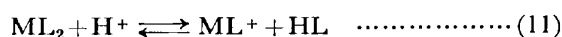
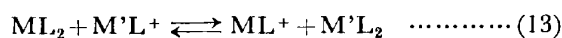


Fig. 3 Titration curves for TFSAP in the absence and presence of metal ions in 45 % (v/v) dioxane-water of ionic strength 0.01 (KNO₃) at 30 °C

Initial concentrations of TFSAP and metal salt are 1.5×10^{-3} M and 5×10^{-4} M, respectively; Broken lines indicate the formation of precipitates; a : Number of the moles of K[OH] added per mole of ligand H_2L^+



$$*K_2^H = \frac{[ML^+][HL]}{[ML_2][H^+]} = \frac{1}{K_{a2}K_2^M} \quad (12)$$



$$*K_2^{M'} = \frac{[ML^+][M'L_2]}{[ML_2][M'L^+]} = \frac{K_2^{M'}}{K_2^M} \quad (14)$$

ここで, $*K_1^H$ 及び $*K_1^{M'}$ はそれぞれキレート ML^+ に対する H^+ 及び M'^{2+} の親和性の目安となる量であ

り、又、 $*K_2^H$ 及び $*K_2^{M'L}$ は、それぞれキレート ML_2 に対する H^+ 及び $M'L^+$ の親和性の目安となるものである。異なった配位子の間でキレート生成挙動が類似しておれば、 $*K_1^H$ と $*K_1^{M'}$ との関係あるいは $*K_2^H$ と $*K_2^{M'L}$ との関係においても、互いに類似した挙動を示すことが期待される。

本研究で取り上げた MeSAP 及び TFSAP は、いずれも N, N^- 配位のキレート試薬であるが、この形のキレート試薬はポルフィリン関連の配位子にみられる以外は一般にまれなので、比較の対象としてはオキシソ、*o*-アミノフェノール、1-ニトロソ-2-ナフトールなどの N, O^- 配位のフェノール型キレート試薬を選んだ⁷⁾。これらのキレート試薬の酸解離定数とキレートの安定度定数を用いて、 K_i^H と $K_i^{M'}$ (あるいは $K_i^{M'L}$) を種々の金属について計算し、両者の関係を見ると、例えば Fig. 4 に示すようなプロットが得られる。この図は、 K_i^H と K_i^{Cu} (あるいは K_i^{CuL}) の関係を種々のキレート試薬についてプロットしたものであり、内容的には、式 (8), (10), (12), (14) に示されるように、 L^- に対する H^+ の親和性と Cu^{2+} (あるいは CuL^+) の親和

性を、キレート試薬の間で比較する意味を持っている。

Fig. 4 において K_1^H と K_1^{Cu} の関係 (Fig. 4 中で破線のプロット) を見ると、TFSAP のプロットはオキシソのそれに一致し、MeSAP のプロットは 1-ニトロソ-2-ナフトールのそれに一致している。このことは、 ML^+ に対する H^+ と Cu^{2+} の親和性という尺度で配位子を比較すると、TFSAP はオキシソに似ており、MeSAP は 1-ニトロソ-2-ナフトールに似ていることを示す。次に、 ML_2 に対する H^+ と CuL^+ の親和性という尺度、すなわち Fig. 4 中の実線のプロットについて見ると、 ML^+ についてのそれ (破線のプロット) に比べ、いずれの配位子についてもプロットが下側にずれていることが分かる。これは、 ML^+ と ML_2 の塩基性 (プロトンとの親和性、横軸) が同じ所で、 Cu^{2+} と CuL^+ のルイス酸性を比較すれば、 CuL^+ のルイス酸性のほうが Cu^{2+} よりも小さいことを意味しており当然のことである。

さて、 Cu^{2+} と CuL^+ の間のルイス酸性の差、すなわち、銅(II) がアコ錯体から 1:1 錯体が変わるときに起こるルイス酸性の低下の度合いを、Fig. 4 の破線と実線の間隔から各配位子について算出してみると、興味ある事実が見いだされる。対数単位でこの差を示せば、TFSAP (1.4), MeSAP (2.3), オキシソ (0.5), 1-ニトロソ-2-ナフトール (0.5), *o*-アミノフェノール (0.4) となり、フェノール型配位子についての平均値 0.46 に対し、スルホンアミド型配位子のそれは、1.85 という大きな値をとる。他方、 M' をコバルト(II)、ニッケル(II)、亜鉛(II) として Fig. 4 と同様の取り扱いを行ったが、フェノール型配位子とスルホンアミド型配位子との間にこのような大きな差は見られなかった。

銅(II) にスルホンアミド型配位子が結合すると、フェノール型配位子が結合する場合に比べてルイス酸性の低下が著しいことは、換言すれば、 CuL^+ 錯体から CuL_2 錯体が生成するとき、外の金属に見られないような阻害要因が、スルホンアミド型配位子の場合に働いていることを示すものである。CPK 分子模型によれば、スルホンアミドが N^- として金属に配位するときは、フェノラート酸素の配位の場合と異なり、窒素上のスルホニル置換基がかさ高いので、銅(II) が平面配位の 1:2 錯体を生成するに当たって配位子間の立体的な反発が予想される。このことは又、既に報告した配位子 [1] のアルカリ土類金属、アルミニウム(III)、鉄(III) の錯体がオキシソの場合と異なり不安定で単離できない事実¹⁾とも合致し、かさ高いスルホンアミドが小さい金属カチオンのまわりに配位する場合に、立体障害を起こしてい

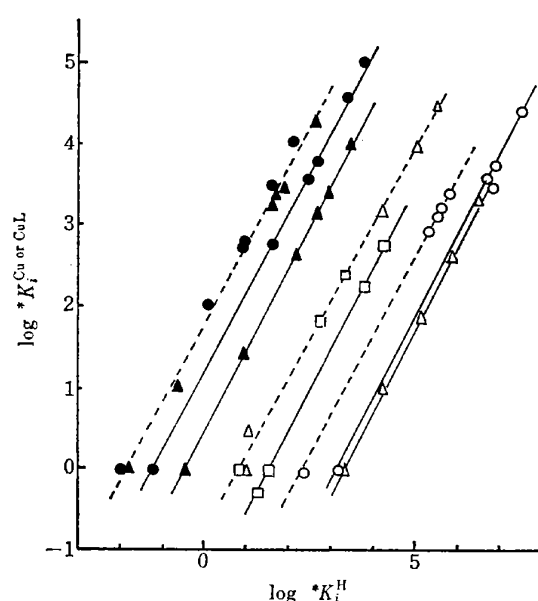


Fig. 4 Relationship between the affinity, $*K_i^H$, of H^+ for ML_2^{2-i} chelate and the affinity, $*K_i^{Cu}$ or $*K_i^{CuL}$, of Cu^{2+} ($i=1$) or CuL^+ ($i=2$) for ML_2^{2-i} chelate ($i=1$: broken line; $i=2$: solid line)

Refer to Eqs. (7)~(14); $\blacktriangle$ 2-(Trifluoromethanesulfonamidomethyl)pyridine (TFSAP); $\triangle$ 2-(Methanesulfonamidomethyl)pyridine (MeSAP); $\bullet$ 8-Hydroxyquinoline (Oxine); $\circ$ *o*-Aminophenol (OAP); $\square$ 1-Nitroso-2-naphthol (NON); TFSAP, MeSAP: 45% (v/v) dioxane-water at 30°C; Oxine, OAP, NON: 50% (w/w) dioxane-water at 25°C or 30°C⁷⁾

ることを示唆するものと思われる。

以上を総合するとスルホンアミド型配位子は、 N^- 配位である点で特異的である外に、スルホニル基の立体的なかさばりが、従来のキレート試薬と異なった配位挙動を示す要因の一つになっていると考えられる。

本研究を行うに当たり、文部省科学研究費補助金 {一般研究 (A) 課題番号 543020} による援助を受けた。ここに記して謝意を表する。

(1979 年 10 月, 日本化学会第 40 秋
季年会及び 1980 年 10 月, 日本分
析化学会第 29 年会において一部発表)

文 献

- 1) M. Takagi, T. Omori, S. Matsuo, S. Matsuno, K. Ueno, S. Ide: *Chem. Lett.*, 387, **1980**.
- 2) J. A. Riddick, E. E. Toops, Jr.: "*Organic Solvents*", Techniques of Organic Chemistry, Vol. VII, Edited by A. Weissberger, 2nd Ed. p. 372 (1975), (Interscience Pub. Inc., New York).
- 3) a) 垣花秀武, 大滝仁志, 荻野 博, 佐々木行美, 増田嘉孝: "pH 測定に関する小委員会報告" (1967), 錯塩化学研究会; b) 村上幸人, 日化, **91**, 185 (1970).
- 4) J. Bjerrum: "*Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*" (1941), (P. Haase & Son, Copenhagen).
- 5) a) S. Buddahadev: *Anal. Chim. Acta*, **27**, 515 (1962); b) G. A. Carson, J. P. McReynolds, F. H. Verhock: *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1334 (1945); c) 安東 毅: "錯体化学実験法 [II]", キレート化学第 6 巻, 上野景平編, p. 27 (1975), (南江堂).
- 6) a) G. Faralla, F. J. C. Rossotti, H. Rossotti: *Inorg. Chim. Acta*, **4**, 488 (1970); b) H. Irving: *Acta Chem. Scand.*, **10**, 72 (1956).
- 7) a) L. G. Sillen, A. E. Martell: "*Stability Constants of Metal-Ion Complexes*" (1964), (The Chemical Society, London); b) D. D. Perrin, *ibid.*, **9**, (1979), (Pergamon Press, Oxford).

☆

Sulfonamide chelating agents. Synthesis of 2-(methanesulfonamidomethyl)pyridine and 2-(trifluoromethanesulfonamidomethyl)pyridine and the stability constants of the metal chelates. Yoshiki MORIGUCHI*, Toshio YOSHIMATSU**, Makoto TAKAGI, and Keihei UENO*** (*Department of Chemistry, Fukuoka University of Education, 729, Akama, Munakata-shi, Fukuoka; **Kurata High School, Yamabe, Noogata-shi, Fukuoka; ***Department of Organic Synthesis, Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka)

New chelating agents, 2-(methanesulfonamidomethyl)pyridine (MeSAP, HL) and 2-(trifluoromethanesulfonamidomethyl)pyridine (TFSAP, HL), were synthesized. The stability constants of the metal chelates, ML and ML_2 , were determined for Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II), and Fe(III) by the potentiometric titration method in aqueous media as well as in dioxane-water (45%, v/v) mixtures at 30°C. The sulfonamides acted as a bidentate-univalent type ligand with liberation of the amide proton, whose dissociation constant (pK_a) in water was 11.22 for MeSAP and 6.5 for TFSAP. The stability of the divalent metal chelates followed the Irving-Williams' order. Especially strong interactions were observed with Cu(II), Hg(II), and Fe(III), but the formation of FeL_3 type chelate was doubtful for Fe(III). A comparison with conventional phenolic chelating agents indicated that the formation of $M^{II}L_2$ from $M^{II}L^+$ and L^- was somewhat hindered for Cu(II) in the complexation with the sulfonamide chelating agents. It was inferred that a bulkiness of sulfonamide coordinating group was responsible for the resultant ligand-ligand steric interaction in the square-planar coordination in Cu(II) chelates.

(Received Dec. 1, 1981)

Keyword phrases

sulfonamide-metal chelates; 2-(methanesulfonamidomethyl)pyridine; 2-(trifluoromethanesulfonamidomethyl)pyridine; chelate stability constant.