

Eu(III)およびYb(III)イオンと SN 三重結合を有する λ^6 -スルファンニトリル配位子の反応

日大生産工 (院)

○高木 暁

日大生産工

藤井 孝宜・平田 光男

1 緒言

近年, 有機化学の手法を用いて, ヘテロ元素を中心とした研究が広く展開され, 中でも硫黄原子を中心とした有機硫黄化合物は数多く合成されている¹⁾。

最近, 我々は, 両末端に SN 三重結合を有する新規スルファンニトリル化合物 **1** の合成に成功している²⁾。また, 化合物 **1** は, 遷移金属と 8 員環の環状錯体を形成することが明らかとなっており, 配位子としての機能を有する³⁾。そこで, 本研究では, 化合物 **1** の他金属群に対する配位子としての機能を評価するため, 新たに希土類金属元素と化合物 **1** とを反応させ, 新規金属錯体の合成を試みた。本発表では, 希土類金属の Eu(III)および Yb(III)イオンと化合物 **1** との反応について検討したので報告する。

2 実験

2.1 化合物 **1** の合成

S,S-ジフェニルスルフィミドおよび 5 当量のフルオロ(ジフェニル)- λ^6 -スルファンニトリルをアセトニトリルに溶解し, 1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデセ-7-エン(DBU)を加え, 50 °C, 18 h かく拌させた。反応を 3%塩酸溶液で停止させ, ベンゼンにより抽出洗浄を行って副生成物を除去した。得られた化合物 **1** の過塩素酸塩を塩基性イオン交換樹脂(IRA-410)で処理し, 塩化メチレン-エーテルで再結晶を行った。

2.2 Eu (III)および Yb(III)イオンと化合物 **1** との反応

Eu(CF₃SO₃)₃ および Yb(CF₃SO₃)₃(nH₂O)をそれぞれ 8 当量の化合物 **1** とジメチルスルホキシド(DMSO)中, 室温で反応させた。

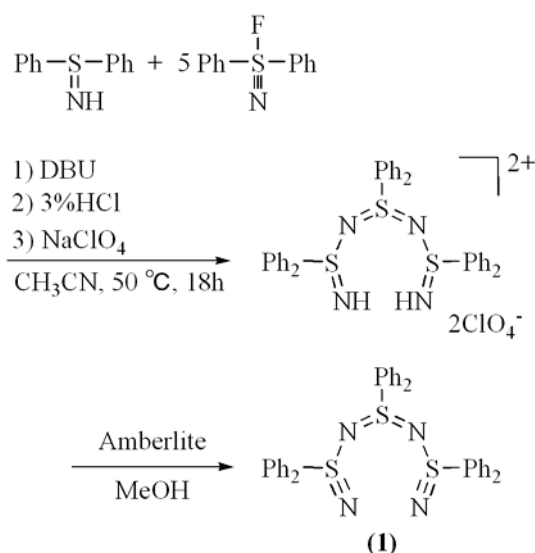
2.3 ¹H NMR スペクトルの測定

NMR スペクトルの測定には, Bruker Avance-400 を用いた。基準物質にはテトラメチルシラン(TMS)を用い, 400MHz(¹H), 室温で ¹H NMR スペクトルを測定した。

3 結果および考察

3.1 Eu (III)および Yb(III)イオンと化合物 **1** との反応

化合物 **1** は **Scheme 1** に示した方法でほぼ定量的に合成した。



Scheme 1

Reaction of λ^6 -Sulfanenitrile Ligand Bearing an SN Triple Bond with Eu(III) and Yb(III)

Akira TAKAGI, Takayoshi FUJII, and Mitsuo HIRATA

Eu(CF₃SO₃)₃ および Yb(CF₃SO₃)₃(nH₂O)をそれぞれ 8 当量の化合物 **1** と DMSO 中、室温で反応させたところ、両反応液に色の変化は見られなかった。

3.2 ¹H NMR スペクトルの測定

一般に常磁性化学種の近くでは核スピンは大きな影響を受け、NMR シグナルの化学シフトの変化や緩和時間の短縮によって線幅が広がり、分解能が低下する。このために、常磁性金属錯体の NMR シグナルの解析は困難となるが、Eu や Yb といった希土類金属イオンはシフトに対する線幅の広がりが小さいため、分解能への影響が小さい⁴⁾。そこで本研究では、錯体形成の有無を ¹H NMR スペクトルより検討した。

Eu(III)-**1** 反応液の ¹H NMR スペクトルを測定したところ、化合物 **1** に帰属されるシグナル以外に新たなシグナルが 6.02, 6.41 および 6.95 ppm 付近に検出された。また、同様に Yb(III)-**1** 反応液の ¹H NMR スペクトルを測定したところ、5.57-5.66, 6.09 および 6.41 ppm 付近に新たなシグナルが検出された。以上の結果より、化合物 **1** は Eu(III) および Yb(III) イオンと錯体を形成したことが示唆された。

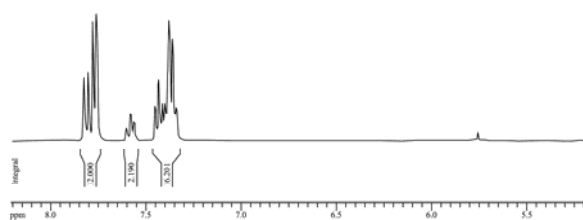


Figure 1. ¹H NMR spectra of compound **1** in DMSO solution.

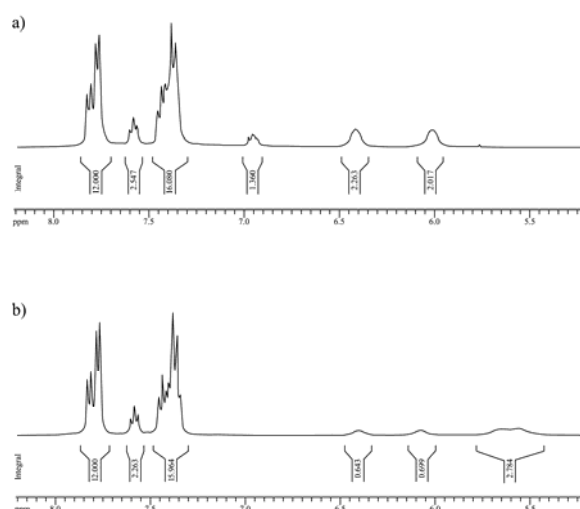


Figure 2. ¹H NMR spectra of compound **1** – Eu complex (a) and compound **1** – Yb complex (b) in DMSO solution.

4 まとめ

Eu(III) および Yb(III) イオンをそれぞれ化合物 **1** と反応させたところ、両反応液に色の変化は見られなかったが、¹H NMR スペクトルの測定結果より、Eu(III) および Yb(III) イオンと化合物 **1** による錯体の形成が示唆された。

5 参考文献

- 1) 稲本直樹, 大石武, 園田昇, 友田修司, “ヘテロ元素の有機化学-その特性をいかに利用するか-”, 化学同人, (1988)
- 2) T. Fujii, M. Kanno, M. Hirata, T. Fujimori, and T. Yoshimura, *Inorg. Cheme.* **44**, 8653 (2005).
- 3) 藤井孝宜, 平田光男, 第2回日本大学生産工学部ハイテク・リサーチ・センター研究発表講演概要, (2006) p 5-8
- 4) 足立吟也, “希土類の化学”, 化学同人, (1999) p 513-518