was formed at 500~600°C and EuS was formed at 900~1000°C. But, the contamination of small amount of carbon was observed in this case. The oxygen contents in these Eu_3S_4 and EuS were 0.9~1.1% and 0.2~0.3%, respectively.

Europium monosulfide was also obtained by thermal decomposition or reduction of Eu_3S_4 in the stream of nitrogen or hydrogen. The oxygen content in the resultant europium monosulfide was also 0.2~0.3%.

Europium sulfide was very sensitive to oxidation. Therefore, under the atmosphere of oxygen, europium monosulfide was oxidized to $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ and Eu_3S_4 at temperature above 200°C. By further oxidation, small amount of sulfur was removed at 650~670°C, and the mixture of $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ and $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ was formed at 750~800°C.

(日本化学会誌, 1973, p. 60~63)

ジメチルスルホキシドを含むランタノイド(III)錯体

(1972 年 6 月 26 日 受理)

岩瀬 秋雄*・多田 修一**

ジメチルスルホキシドを含むランタノイド錯体の M-O 結合の性質について直接的な情報をうるためにこれらの錯体を合成し, その IR 吸収特性を調べた。すなわちアセトン溶媒を用いて合成したものは $\text{M}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n \text{ DMSO}$ ($\text{M}=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ および $\text{Tb, } n \approx 8$; $\text{M}=\text{Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$ および $\text{Lu, } n \approx 7$) の組成を有することがわかった。さらに遠赤外領域に現われる M-O (DMSO の酸素の伸縮振動に基づく吸収帯) ($408 \sim 426 \text{ cm}^{-1}$ および $395 \sim 410 \text{ cm}^{-1}$) の波数ならびに吸収強度はランタノイドイオンのイオン半径に依存して変化することが見いだされた。このことより M-O 結合の強度がランタノイドイオンのイオン半径の減少にともなって増加すること, またはこれらの化合物は 7 配位錯体と 8 配位錯体の混合物であることなどが判明した。Dy-Lu の間でみられる n 値の減少はイオン半径の減少によって配位子間の立体的障害が大になるために起こるものと推定された。

1 緒 言

Romalingam¹⁾ および Krishnamurthy²⁾ らはすでに一部の $\text{MCl}_3 \cdot n \text{ DMSO}$ あるいは $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot n \text{ DMSO}$ ならびに $\text{M}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n \text{ DMSO}$ などのランタノイド化合物を合成し, これらの化合物中におけるジメチルスルホキシド (DMSO) の結合について赤外吸収スペクトル ($4000 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$) から考察している。それによるといずれの化合物においても DMSO の S=O 伸縮振動による吸収帯が遊離の DMSO のそれよりも低波数側にシフトしていることから M-O の結合を有することが明らかにされている。しかしランタノイド金属イオン種による M-O 結合の性質の相違に関して S=O の吸収帯は有用な情報を与えなかった。著者ら³⁾は最近ランタノイドイオンを含む DMSO 中で酸素の電解還元を行ない,

$\text{M}(\text{O}_2)_3 \text{DMSO}$ および $\text{M}_2(\text{O}_2)_3 \text{DMSO}$ などの化合物を合成したが, これらの化合物中の DMSO の結合についても M-O 型結合をとっていることが明らかにされた。そして酸素の電解還元の際にみられるランタノイドイオンの触媒作用がランタノイド-DMSO 錯体に起因していることがわかってきた。そこで電極におけるランタノイドイオンの触媒作用を考察する上においてもランタノイド-DMSO 錯体の性質について系統的な検討を加える必要があると考えられる。以上の見地から 14 種のランタノイド-DMSO 錯体をアセトン溶媒を用いて合成し, その組成および $4000 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ の領域で得られた赤外吸収スペクトルなどを検討した。その結果, 組成に関しては $\text{M}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n \text{ DMSO}$ の n 値が Krishnamurthy らの結果と一致しないものもあった。また $500 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ の領域における赤外吸収スペクトルから M-O の結合に関して興味ある知見を得たので以下に報告する。

2 実 験

2.1 $\text{M}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n \text{ DMSO}$ 型化合物の合成

ランタノイド酸化物 (セリウム化合物は塩化物を用いた) を過塩素酸に溶解しほとんど乾固するまで蒸発する。のちに約 150°C

* 山形大学理学部化学教室, 山形市小白川町

** 旭電化工業株式会社, 東京都荒川区尾久町

1) S. K. Ramalingam, S. Soundarajan, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **353**, 216 (1967); *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 1763 (1967).

2) V. N. Krishnamurthy, S. Soundarajan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 517 (1967).

3) 岩瀬秋雄, 多田修一, 日化, 1972, 1828.

Table 1 Analytical results

Compound	Metal (%)		Carbon (%)		Hydrogen (%)	
	Calcd	Found	Calcd	Found	Calcd	Found
La(ClO ₄) ₃ ·8 DMSO	13.1	13.3	18.1	18.1	4.53	5.09
Ce(ClO ₄) ₃ ·8 DMSO	13.2	13.5	18.1	17.6	4.52	4.46
Pr(ClO ₄) ₃ ·8 DMSO	13.3	13.6	18.1	17.6	4.52	4.77
Nd(ClO ₄) ₃ ·8 DMSO	13.5	14.0	18.0	17.1	4.51	4.48
Sm(ClO ₄) ₃ ·8 DMSO	14.0	14.6	17.9	17.5	4.48	5.09
Eu(ClO ₄) ₃ ·8 DMSO	14.1	14.1	17.9	17.5	4.47	4.45
Gd(ClO ₄) ₃ ·8 DMSO	14.6	14.8	17.8	17.4	4.45	4.74
Tb(ClO ₄) ₃ ·8 DMSO	14.7	15.0	17.8	17.3	4.44	4.57
Dy(ClO ₄) ₃ ·7 DMSO	16.1	15.8	16.7	16.9	4.17	4.57
Ho(ClO ₄) ₃ ·7 DMSO	16.4	16.3	16.7	17.0	4.16	4.51
Er(ClO ₄) ₃ ·7 DMSO	16.5	16.2	16.6	17.1	4.15	4.50
Tm(ClO ₄) ₃ ·7 DMSO	16.7	17.1	16.6	15.8	4.15	4.11
Yb(ClO ₄) ₃ ·7 DMSO	17.0	16.9	16.5	17.4	4.13	4.75
Lu(ClO ₄) ₃ ·7 DMSO	17.2	16.9	16.5	17.0	4.12	4.81

の砂浴上で約1時間放置し完全に過剰の過塩素酸を追い出してから硫酸デンケーター中で放冷する。このものは9~8分子の水分を含んでいるが、そのまま約1gをとりアセトン約30mlに溶解する。つぎにこれに約1.5mlのDMSOを滴下していくと生成物が沈殿してくる。これをガラス濾過器で濾過し少量のアセトンで3回洗浄したのち約90°Cで1時間乾燥した。

2.2 分光学的測定

ランタノイド化合物の赤外吸収スペクトルは日本分光製DS-403 G型赤外分光光度計を用いNujol mull法によって測定した。

2.3 試薬

DMSO, 過塩素酸, 塩化セリウム(III)およびアセトンなどは市販特級品を、ランタノイド酸化物は99.9%以上の純度のものをそのまま使用した。

3 結果と考察

前記の方法によって合成したランタノイド化合物の分析結果を表1に示す。表1における金属の分析値はEDTAを用いるキレート滴定法によって決定したものである。その中でランタン, ルテチウムなどの場合は一般式M(ClO₄)₃·n DMSOにおいてnをそれぞれ8および7と仮定した場合の計算値に対して測定値は1.5%および1.7%程度の差で一致している。したがってこれらの化合物は一応予想した組成を有すると考えてよいであろう。ところがランタンからルテチウムにいたる中間の化合物についての測定値は計算値とよい一致を示さなかった。たとえばセリウム化合物で2.3%, サマリウム化合物では4.3%の正のずれを示すなどLa-Tb間の化合物ではnを8とした場合の計算値よりも若干大きくなっている。しかしnを7としたときの計算値よりも差が一般に小さかった。一方、Dy-Lu間の化合物についてはnを7とした場合の計算値に近い値を示すが若干負の値を与えることがわかるであろう。Krishnamurthy²⁾らの報告によれば、La, Ce, Pr, Ndなどの化合物ではnが8で、SmおよびGdの化合物についてはnが7であるとしている。SmとGdの化合物についてのn値が著者らの結果と一致しなかったのはおそらく合成に用いた溶媒が異なるためであろうと思われる。しかしさらに重要であろうと思われることは、著者らの分析結果が示しているように

SmおよびGdなどの化合物はn値が8と7のものからなる混合物である可能性が大きいということである。さてこの種のランタノイド化合物においてはDMSOは金属イオンに配位し、ClO₄⁻は対イオンを形成することが知られているから、n値はこれらの錯体における配位数を示していると見なすことができよう。ランタノイド錯体において配位数8の化合物は普通に見られるものであるがDy-Lu間において配位数の減少が起こりやすいのは、おそらくイオン半径の小さいランタノイドイオンにおいては配位子間の立体的障害が大きくなるためであろうと推定される。

つぎに代表的なランタノイド-DMSO錯体の赤外吸収スペクトルを図1, 2および8に示す。図1, 2および3はそれぞれ表1におけるCe(ClO₄)₃·8 DMSO, Gd(ClO₄)₃·8 DMSOならびにLu(ClO₄)₃·7 DMSOについての赤外吸収スペクトルである。これらの化合物に共通に見られる1085 cm⁻¹および620 cm⁻¹付近の吸収はT_d対称のClO₄⁻によるもので、ClO₄⁻は対イオンを形成

Fig. 1 Infrared spectrum of Ce(ClO₄)₃·8 DMSO Fig. 2 Infrared spectrum of Gd(ClO₄)₃·8 DMSO

Table 2 Infrared absorption frequencies for DMSO complexes

Assignments	$\nu_3(\text{ClO}_4^-)$	$\nu(\text{S}=\text{O})$	$\rho(\text{CH}_3)$	$\nu_{as}(\text{C}-\text{S})$	$\nu_4(\text{ClO}_4^-)$	$\nu(\text{M}-\text{O})$		$\delta(\text{C}-\text{S}-\text{O})$		$\delta(\text{C}-\text{S}-\text{C})$
La	1080 vs, b	1000 vs	955 s	710 m	618 s	408 sh	395 m	—	336 m	307 w
Ce	1085 vs, b	1000 vs	957 s	711 m	618 s	410 sh	398 m	—	339 m	309 w
Pr	1085 vs, b	1000 vs	958 s	712 m	618 s	410 sh	400 m	—	340 m	309 w
Nd	1080 vs, b	1000 vs	960 s	714 m	620 s	411 sh	402 m	—	341 m	310 w
Sm	1080 vs, b	1000 vs	955 s	714 m	619 s	410 sh	403 m	—	340 m	310 w
Eu	1080 vs, b	998 vs	959 s	714 m	620 s	410 sh	404 m	—	342 m	310 w
Gd	1085 vs, b	1005 vs	960 s	715 m	620 s	410 m, b	405 m, b	—	344 m	311 w
Tb	1085 vs, b	1002 vs	960 s	715 m	620 s	415 m	408 sh	—	344 m	311 w
Dy	1090 vs, b	1003 vs	960 s	715 m	620 s	416 m	408 sh	—	345 m	311 w
Ho	1085 vs, b	1001 vs	960 s	716 m	620 s	417 m	408 sh	—	346 m	311 w
Er	1085 vs, b	999 vs	960 s	718 m	620 s	420 m	409 sh	—	347 m	312 w
Tm	1085 vs, b	999 vs	961 s	718 m	620 s	420 m	408 sh	—	347 m	312 w
Yb	1085 vs, b	999 vs	961 s	718 m	620 s	421 m	408 sh	—	348 m	312 w
Lu	1085 vs, b	999 vs	962 s	720 m	623 s	426 m	410 sh	—	350 m	315 w
DMSO		1045 vs	950 s	697 m				380 s	332 s	303 mw

Fig. 3 Infrared spectrum of $\text{Lu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7 \text{DMSO}$

していることが明らかであろう⁴⁾。Horrocks と Cotton⁵⁾ は遊離 DMSO の吸収スペクトルを測定し振動様式の帰属を行なっているが、それによると C-S-O の対称変角振動による吸収は 382 cm^{-1} にまた非対称変角振動による吸収が 333 cm^{-1} に現われることが示されている。さらに Johnson⁶⁾ は C-S-C の対称変角振動による吸収が 303 cm^{-1} に弱く現われることを報告している。これらのデータを参考にし遠赤外領域におけるランタノイド化合物の吸収スペクトルを検討した。ランタノイド化合物の IR 特性を表 2 に示す。それによると $500 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ の領域では、 $408 \sim 426 \text{ cm}^{-1}$ (I) および $395 \sim 410 \text{ cm}^{-1}$ (II) に、また $336 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$ および $307 \sim 315 \text{ cm}^{-1}$ にそれぞれ吸収が現われている。そしてこれらの吸収帯はいずれもランタノイド金属イオン種によってシフトしていることが明らかであろう。図 4 にランタノイドイオンの半径の逆数と波数の関係をプロットしたがいずれも La から Lu にいたって高波数側へ、イオン半径の逆数に比例して増加することが認められた。その中で (I) と (II) の吸収帯のシフトがもっとも大きく、またその直線の勾配がほぼ等しく直線 (3) の勾配よりも大であった。すでに Johnson⁶⁾ はランタノイド以外の金属-DMSO 錯体について、M-O 伸縮振動に基づく吸収が $500 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の領域に現われることを明らかにしており、(I) と (II) の吸収帯は M-O の伸縮振動に帰属されるであろう。

- 4) B. J. Hathaway, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.*, 1961, 3091.
- 5) W. D. Horrocks, Jr., F. A. Cotton, *Spectrochim. Acta*, 17, 134(1961).
- 6) B. F. G. Johnson, R. A. Walton, *ibid.*, 22, 1853(1966).

Fig. 4 Relation between frequency and reciprocal ionic radius

Fig. 5 Relation between intensity ratio and reciprocal ionic radius

さらに $336 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$ の吸収は前者にくらべて金属イオン種によるシフトも小さく強度も若干小さい。この吸収は C-S-O の非対称変角振動に基づくものであろう。また $307 \sim 315 \text{ cm}^{-1}$ の弱い吸収は C-S-C の対称変角振動によるものと推定される。以上の吸収帯の中でさらに特徴的なのは (I) と (II) の吸収帯の強度が La から Lu にいたるにしたがって相互に変化していることで

ある。すなわち La の錯体では (Ⅱ) の強度が (Ⅰ) のそれよりもはるかに大きく Lu の錯体では逆に (Ⅰ) の強度が (Ⅱ) のそれよりも大きくなっている。このように二つの $\nu(\text{M-O})$ が生ずる原因として一般に非等価な M-O 結合が存在するか、あるいはいくつかの基準振動が考えられるかなどがあげられよう。しかしながらこれらのことから (Ⅰ) と (Ⅱ) の吸収強度の変化は期待できないであろう。むしろこれらは混合物中の $\nu(\text{M-O})$ に基づくのではないかと考えられる。そこで試みに (Ⅰ) と (Ⅱ) の吸収強度比とランタノイド金属イオンの半径の逆数との関係を図 5 にプロットしてみた。その結果直線を示さなかったが一応イオン半径の減少にともなって強度比が増加する傾向にあることが認められた。このような傾向と表 1 に示した分析値との対応性からみてやはり組成比の変化を示唆するものと考えられる。したがって La の錯体は主として 8 配位のものを含み、Lu の錯体では主として 7 配位のものを含んでいると見なされよう。またその中間のランタノイド錯体は 8 および 7 配位錯体の両方を含むことは明らかであろう。これらの事実から (Ⅰ) の吸収帯は 7 配位構造の錯体における $\nu(\text{M-O})$ に、また (Ⅱ) の吸収帯は 8 配位構造の錯体における $\nu(\text{M-O})$ に対応するものと推定される。そして La-Tb 間の錯体は 8 配位錯体を、また Dy-Lu 間の錯体は 7 配位錯体を多く含んだものを生成するために表 1 における分析値と計算値の

Fig. 6 The electronic structure of dimethylsulfoxide

一致性が悪くなったものと解釈される。DMSO 中におけるランタノイド金属イオンの溶媒和に関しても類似した変化が起こるものと思われるが、このことについては NMR 法によって検討されなければならないであろう。

さらに DMSO の $\nu(\text{S=O})$ は M-O の結合が生ずる場合、図 6 に示した (b) の構造の寄与が減少するために低波数側にシフトすることが知られている⁷⁾。ランタノイド錯体についても低波数側へのシフトが認められたが、波数のずれと金属イオン種との間に相関関係を見いだすことはできなかった。以上のことからランタノイド-DMSO 錯体は M-O 結合を有し、その結合の強度はランタノイドイオンの半径の減少とともに増加することが明らかにされた。

- 7) K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley-Interscience, New York (1970) p. 210.

Complexes of Lanthanoid (III) Perchlorate with Dimethyl Sulfoxide

Akio IWASE and Shuichi TADA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Yamagata University;
Koshirakawa-cho, Yamagata-shi, Japan

Stable complex compounds of dimethyl sulfoxide(DMSO) with lanthanoid perchlorates of the formula $\text{M}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n \text{DMSO}$ ($\text{M}=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ and Tb , $n \approx 8$; $\text{M}=\text{Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$ and Lu , $n \approx 7$) have been prepared, and their infra-red spectra in the $4000 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ region were measured. The spectral evidences suggested that coordination of DMSO occurred with its oxygen atom for all lanthanoid metals. The frequencies and intensities of $\nu(\text{M-O})$ were found to depend on the ionic radii of the lanthanoid. On the basis of the results obtained it was concluded that the strength of M-O bond increased with decreasing ionic radii, and these complexes contained both seven- and eight-coordination compounds.