OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	Physico-Chemical Studies on the Systems, Oxygen (O2) and Cobalt-Schiff Base Complex [Co(SALEN)] and its Deriva-tives
Author(s)	栗山, 信宏
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3054507
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【26】

氏名・(本籍)	栗山信宏
学位の種類	理学博士
学位記番号	第9623号
学位授与の日付	平成3年3月20日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	Physico-Chemical Studies on the Systems, Oxygen (O_2) and Cobalt-Schiff Base Complex [Co(SALEN)] and its Derivatives (コバルトのシッフ塩基錯体 [Co(SALEN)] 及びその誘導体と酸素 (O_2) の系に関する物理化学的研究
論文審査委員	(主査) 教授 徂徠 道夫 (副査) 教授 木下 達彦　教授 菅 宏　教授 河合 七雄

論文内容の要旨

本研究では，初めてコバルト-シッフ塩基錯体 [Co(SALEN)] (図1a) 及び3,3′-dimethoxy 誘導体，3,3′-diethoxy 誘導体 (図1c) と酸素の反応系について反応熱を組成の関数として直接測定し，磁化率の組成及び温度依存性，振動スペクトルの組成及び温度依存性などの結果と併せ，これらの反応系における酸素化のメカニズムを考察した。

図2，3示すように，[Co(SALEN)]$-O_2$ 系では酸素の反応量が多くなると不定比相が現われ，反応の部分モルエンタルピーは酸素化率 $\{x = n(O_2)/n(Co)\}$ に対して一定であった。一方，不定比相での磁化率，振動スペクトル，電子スペクトルの結果より，この領域では錯体は図4のように二量化しその間が酸素分子の反応サイトになっているとして，酸素分子の分布の部分モルエントロピーを決定した。これから，この反応系においては，エントロピー項の組成変化が主に酸素化の進行にともなう系の安定化の原因，すなわち，協同性の原因であることがわかった。

エントロピー項に現われる組成変化の原因として，酸素分子による錯体間での橋架け (図1b) の格子振動への寄与を考え，1000原子程度の3次元有限格子について格子振動スペクトルの計算を行い，エントロピー及び内部エネルギーを求めた。計算の結果，エントロピー由来の協同性がみられたのは，実験から推定された錯体の二量体からなる格子への酸素の分配を考えた場合，及び，あるサイトに酸素分子が結合した際にその隣の結合も相互作用によって強くなる場合である。これらのいずれについても，内部エネルギーからの協同性への寄与は，エントロピーからの寄与に比べてはるかに小さかった。前者のモデルは，[Co(SALEN)]$-O_2$ 系に対応しており，エントロピー項のみが協同性の原因になっていることも一致している。これより，[Co(SALEN)]$-O_2$ 系における協同性は，錯体の二量体を酸素分

子が橋架けし格子振動の状態が変化するためと考えられる。

[Co(SALEN)]の配位子の3及び3′位置をメトキシ基，又は，エトキシ基に置換した誘導体に対し，[Co(SALEN)]系の場合と同様の測定を行った。これらの試料は，酸素化したままで長時間放置すると熱力学的性質，及び，磁気的性質が大きく変化したので，これらの試料についても測定を行った。その結果，全領域にわたって不定比相であり，部分モルエンタルピーは試料と測定温度によって多様な値と組成変化を示した（図5，6）。磁化率の組成変化及び温度変化の結果から，アルコキシ置換体における酸素分子の分布は，いずれの系においても，酸素分子によって二量化した錯体と酸素化していない錯体のランダムな混合として表わされることがわかった。さらに，この結果から，[Co(SALEN)]$-O_2$系同様，エントロピー項による協同性の存在が示された。これらの系は格子振動の計算においてエントロピー項由来の協同性を示したモデルの後者の場合で，[Co(SALEN)]$-O_2$系同様，酸素分子による橋架けが協同性の原因と考えられる。

部分モルエンタルピーの温度変化・組成変化に対応して，キレート環の骨格振動のバンド強度及び線幅が大きく変化した。錯体1分子当り4自由度のキレート環のパッカリングを考え，全ての自由度に同じ振動数を割り当てると部分モルエンタルピー及びエントロピーの試料による違い及び温度変化をほぼ説明できた。一方，酸素化したままで放置した試料では，結晶中の一分の錯体分子の振動状態が変化していないと仮定する必要があった。

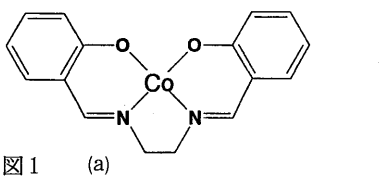
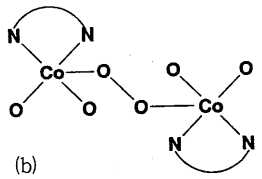
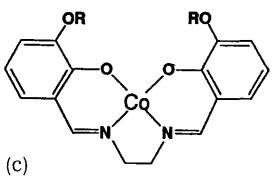


図1　(a)



(b)



(c)

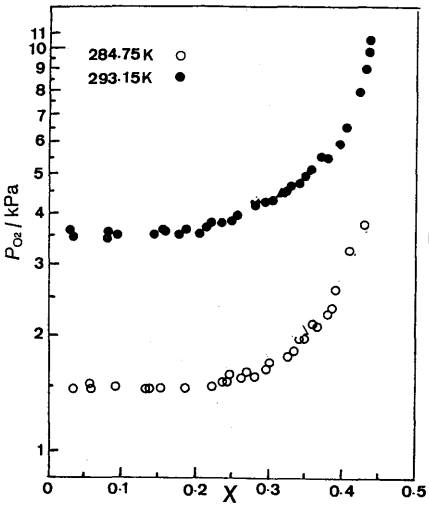


図2　[Co(SALEN)]（ピリジン付加体を熱分解）の平衡圧

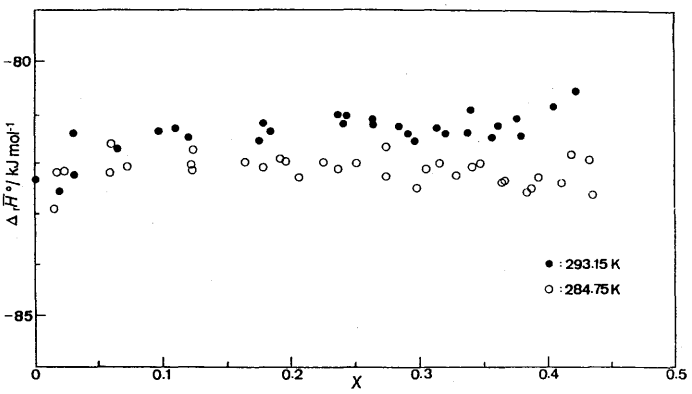


図3　[Co(SALEN)]（ピリジン付加体を熱分解）の酸素化の部分モルエンタルピー

図4

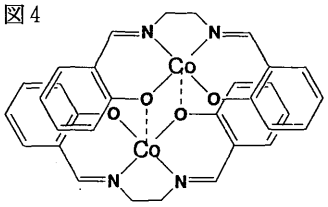


図5 (a)

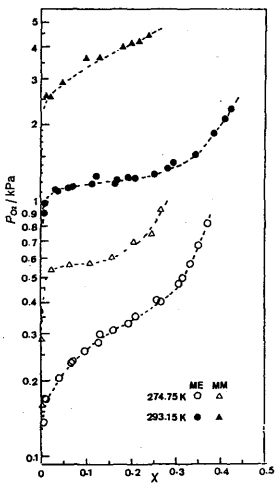
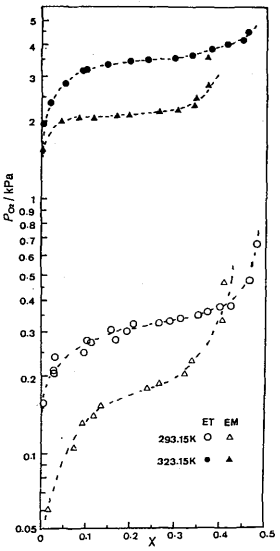


図5 (b)



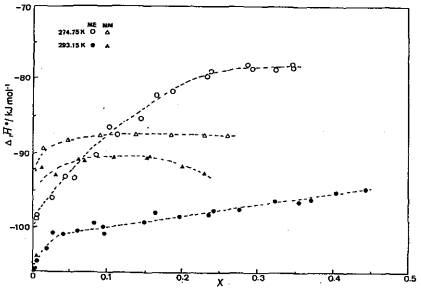


図6 (a)

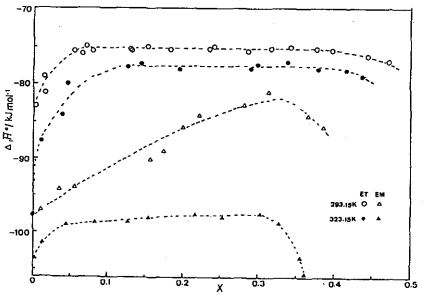


図6 (b)

論文審査の結果の要旨

固体と気体が可逆的に強い相互作用を示す系として，金属酸化物と酸素の系や金属水素化物に関する系がよく知られている。前者はクーロン相互作用が支配的であり，後者は伝導電子や格子歪みを通しての水素間相互作用が支配的となっている。他方，金属錯体と気体の系としては，生物学上重要なヘモグロビン，ミオグロビン，ヘモシアニンと酸素の系が知られているが，これらは溶液状態のものである。固体の金属錯体の気体の系として最初に見出されたのはコバルト（Ⅱ）シッフ塩基錯体及びその誘導体と酸素の系であり，これは大阪大学と関係の深い大阪高等学校の妻木博士が1938年に発見したものである。これらの系においては，固体状態で錯体と酸素分子が２：１の割合で反応するものが多く，不定比相が存在することが知られている。長年にわたって興味が持たれ，多くの研究が成されたが，これらの系でどのような相互作用が働いているのか，未だ満足な説明は得られていない。

栗山君は，平衡蒸気圧の温度変化に van't Hoff の式を適用しただけの従来の研究では明確な説明がつかないとの立場から，平衡蒸気圧と反応熱の直接測定を同時にできる実験装置を自ら開発し，反応の部分モルエンタルピー，部分モルエントロピー，部分ギブズエネルギーを３種類の金属錯体について酸素濃度の関数として正確に決定した。その結果，部分モルエンタルピーには酸素濃度依存性がなく，部分モルエントロピーが支配的であることを見出した。酸素化により，酸素分子が錯体間に橋架けの形で結合し，その結果，格子振動に変化をもたらしているという考えに基づいて，1000分子程度の三次元有

限格子について格子振動スペクトルを計算し，エントロピーの寄与を見積もることに成功している。

本系においては，もともと常磁性であるコバルト錯体が酸素と反応することにより反磁性になることに着目し，磁化率の詳細な測定を行ない，未酸素化の錯体が酸素化した錯体に挟まれた場合には，元の錯体よりも大きな磁気モーメントを持つことも見出している。

さらに，栗山君は本研究を行うに当って，平衡蒸気圧測定，反応熱の直接測定，磁化率，拡散反射分光，赤外及びラマン分光，X線構造解析，格子振動スペクトルの計算と，多彩な研究手段を駆使して，従来未解決であったコバルト(Ⅱ)シッフ塩基錯体と酸素系における相互作用を定量的に解明することに成功し，不定比相が存在する理由を明らかにした。

以上の研究成果は，固体と酸素気体の系にとどまらず，他の系，とりわけ生物学上重要な酸素担体としての金属蛋白質の役割を解明する上でも重要な知見を与えており，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。