

Title	コバルト（三価）錯体の紫外吸収スペクトル
Author(s)	藤田, 純之佑
Citation	大阪大学, 1958, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28155
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【 4 】

氏名・(本籍)	藤 田 純 之 佑 よじ た じゆん の すけ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 4 号
学位授与の日付	昭 和 33 年 3 月 25 日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	コバルト (三価) 錯体の紫外吸収スペクトル
	(主 査) (副 査)
論文審査委員	教 授 植田龍太郎 教 授 仁田 勇 教 授 広田 鋼蔵

論 文 の 内 容 の 要 旨

コバルト (三価) 錯体における, いわゆる第 I, 第 II, 第 III, 特殊吸収帯の性質を研究するために $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-n}\text{Cln}]^{(3-n)+}$ ($n=0,1,2$ (シス, トランス)) 系錯体, および $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, トランス $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CN})_2]^+$ について, それぞれ配位子の π 電子をも含め半実験的分子軌道法を適用して計算した。得られた結果は,

(1) 第 I, 第 II 吸収帯はアンミン系, シアン系両錯体とも $f_{2g} \rightarrow eg$ の禁制移転によって生じ, 又第 I 吸収帯の分裂は対称の低下と配位子のイオン化電圧 (π), および重なり積分 S ($3d\pi, np\pi$) の大きさ, 等に左右される。(2) ハロゲノ錯体における紫外部の 2 つの強い吸収帯は共に同じ性格のもので, 配位子から中心金属への Charge transfer による第三吸収帯である。

これらの点を一層明らかにするために, $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{X}]$ 型錯塩において今日まで知られていた $\text{X}=\text{CN}^-$, S_2O_3^- , Br^- , I^- のほかに Cl^- , N_3^- , NO_2^- , NCS^- , がそれぞれ配位した錯塩を合成し, それらの紫外吸収スペクトルを測定した。これらのスペクトルと, 同じ対称のアンミン錯体 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ のスペクトルとを比較して次の結論を得た。

- (1) 第 I, 第 II 吸収帯はアンミン錯体と同様 $f_{2g} \rightarrow eg$ 転移で, 分裂現象も同じように観測される。
- (2) 分光化学系列はシアン錯塩にもそのまま適用される。
- (3) ハロゲノペンタシアン錯塩では一重項 \rightarrow 三重項転移による吸収が強く観測される。
- (4) 第 III 吸収帯に関する計算結果を実験的にたしかめることが出来た。
- (5) 今日まで特殊吸収帯といわれてきたものにも第 III 吸収帯の性格が含まれることを予想した。
- (6) NCS^- はアンミン系錯体では窒素で配位しているが, シアン系錯体では硫黄で配位していることをスペクトルから予想した。

論文の審査結果の要旨

Co(Ⅲ) 錯体のいわゆる第一、第二吸収帯の原因については最近かなり明らかになってきているが、第三および特殊吸収帯に関しては量子論的な研究もなく、またそれらの定義にも多くの疑問がある。

藤田君はまずこの問題を理論的に研究するために $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-n}\text{Cl}_n]^{(3-n)+}$ ($n=0,1,2$ (シス, トランス)) 系列に分子軌道法を適用し、系統的な解釈を試みた。その結果ハロゲン錯体における紫外部領域の2つの吸収帯は共に同じ性格の第三吸収帯であり近似的に配位子準位から金属の反結合準位への転移に基づくことを明らかにした。その結果実験的に知られていたいくつかの規則性、例えば1) 2つの第三吸収帯の間隔が第一、第二吸収帯の間隔に等しいこと、2) トランス型はシス型にくらべて第三吸収帯が長波長にあること、3) 他のハロゲンイオンが配位したときの第三吸収帯の移動などについて半定量的な説明ができた。同時に今日まで問題になっていた第一、第二吸収帯についても第一吸収帯の分裂の原因やその大きさを錯基の対称と金属と配位子間の π 結合の強さから解明した。更に今日まで吸収帯の帰属に問題が残っていた $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ について同様の計算を試み、紫外部に見られる2つの吸収帯 97.40と116.73 ($\times 10^{13}/\text{sec}$) をアンミン錯塩と同様 $f_{2g} \rightarrow e_g$ 間の禁制転移によることを明らかにし、それぞれ第一、第二吸収帯と名づけた。

以上アンミン系錯塩について理論的に明らかになった諸点を更にたしかめるにはアンミン系錯塩と非常に異なるスペクトルを与えるシアン系錯塩の吸収スペクトルにも応用されるかどうかを明らかにする必要がある。藤田君はこのため $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{X}]^{4-}$ 型錯塩で今日までに知られていたもののほかに新しく $\text{X}=\text{N}_3^-$, NO_2^- , NCS^- , Cl^- などの錯塩を合成し、その紫外吸収スペクトルを測定した。その結果 $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I のハロゲン錯体については理論的に求めた結果とよく一致することを見出した。またこの際一重項—三重項転移による吸収帯を発見した。これはこの転移がハロゲン錯塩の色を決定している最初の実例である。

更に藤田君は、新しく合成した N_3^- , NO_2^- , NCS^- の配位したペンタシアノ系とペンタアンミン系の両錯塩のスペクトルを比較することによって今日まで特殊吸収帯とされていたものが第三吸収帯であることを明らかにした。以上の諸事実から今日まで混同されていた第三吸収帯と特殊吸収帯との定義を次のように改めた。

すなわち第三吸収帯は、遊離配位子の状態では吸収帯がなく金属に配位することによってはじめて生じる吸収帯であり、特殊吸収帯とは遊離の配位子に存在する吸収帯が配位の結果影響を受けて、わずかに長波長側に移行して観測されるものであると改正した。

以上藤田君の主論文「コバルト(Ⅲ) 錯体の紫外吸収スペクトル」の要旨であるが、この研究が錯塩化学に貢献するところ甚だ大であるばかりでなく、藤田君は参考論文としてあげているように、赤外スペクトルに関しても数多く外国雑誌に研究を発表して、諸外国の錯塩化学の分野で注目されている。よって同君のこの論文は博士の学位論文として充分価値あるものと認める。