

Title	コバルト（Ⅲ）錯塩の構造とそのポーラログラフ的挙動との関係について
Author(s)	真木, 伸文
Citation	大阪大学, 1960, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28247
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【 39 】

氏 名・(本籍)	真 木 伸 文 ま き のぶ ふみ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学位記番号学位	第 9 6 号
授与の日付学位	昭 和 35 年 3 月 25 日
授 与 の 要 件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学 位 論 文 題 目	コバルト (Ⅲ) 錯塩の構造とそのポーラログラフ 的挙動との関係について
論文審査委員	(主 査) (副 査) 教 授 槌田龍太郎 教 授 仁田 勇 教 授 広田 鋼蔵

論 文 内 容 の 要 旨

約 100 種の Co(Ⅲ) 錯塩のポーラログラフ的挙動 (電極反応及び還元電位) が調べられ, ポーラログラフ的に二大別されることが明らかとなった。一つはアンミン錯塩を主体とする σ 結合性錯塩であり, $\text{CoⅢ} \rightarrow \text{CoⅠ} \rightarrow \text{Co}^0$ の還元過程をへて金属にまで還元される。今一つは π 結合性の錯塩類で還元過程において Co(Ⅰ) 及び Co(0) の低原子価状態を示す。

アンミン錯塩の大部分が前者に属することが明らかにされ, 電極反応が概括された。

$\text{CoⅢ} \rightarrow \text{CoⅠ}$ の $E_{1/2}$ と吸収スペクトルにおける第一吸収帯の位置 ν_{\max} との関係について, 極めて構造の類似した一列の錯塩については両者の間に比例関係が認められた。例えばグリシナト・アンミン系, ペンタシアノ型錯塩など。

すなわち, 錯塩の色が緑, 赤, 黄, 無色となるに従って $E_{1/2}$ も負に移行し, 還元されにくくなる。

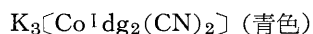
しかし例外もかなり見出された。これは個々の電極反応の不可逆性の差異に起因するものと説明される。

なお, 第二段の $\text{CoⅠ} \rightarrow \text{Co}^0$ の反応が起らない例外的な錯塩も見出された。 $[\text{CoⅠ} \text{edta}]^{2-}$ は共有結合性錯イオンであり, $[\text{CoⅠ} \text{ox}_2 (\text{OH}_2)_2]^{2-}$ はイオン性であることが結論された。また edta が 5 座配位の $[\text{CoⅠ} \text{edtaX}]$ 型錯塩はアンミン錯塩と同じく金属にまで還元される。

後者のグループに属する黄色系の安定な π 結合性錯体については従来殆んど研究されていない。多数の新錯塩を含むジピリジル, ペンタシアノ及びジメチルグリオキシマト錯塩の電極反応が明らかにされ, 数種の珍しい 1 価のコバルト錯塩の存在がポーラログラフ的に証明された。

これら Co(Ⅰ) 錯塩は次の 4 つの型に分類される。

- 1) 配位子が 6 つの強い π 結合で配位しているもの



- 2) 同じく 5 個の π 結合をもつもの



3) 4つの π 結合を含むもの

$[\text{Co}^{\text{I}}\text{dg}_2\text{X}_2]$ 型, $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CN})_4\text{Y}]$ 型

$[\text{Co}^{\text{I}}\text{dip}_2]^+$ ($\text{X}=\text{NH}_3, \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5, \text{py}$)

($\text{Y}=\text{SO}_3^{2-}$)

※ なおpyなどの π 結合は考慮に入れない, かなり弱いものと考えられる。

4) 2つの π 結合をもつもの

$[\text{Co}^{\text{I}}\text{en}_2(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Co}^{\text{I}}\text{pn}_2(\text{CN})_2]^-$

このうち最も安定な新錯塩, $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{I}}\text{dg}_2(\text{CN})_2]$ は単離された。

4) に属する不安定な $\text{Co}(\text{I})$ 錯塩はポーラログラフ的にのみその存在を認めうるもので, 前者のアンミン・グループと後者の π -結合性錯塩類の中間に位置するものである。

これらの結果はポーラログラフ法が低原子価錯塩の発見に極めて有力な手段となることを示すものである。

これらの結果から逆に $\text{Co}(\text{I})$ 錯塩が安定に存在しうるのであろう $\text{Co}(\text{III})$ 錯塩の構造を推定することが可能である。例えば $[\text{Co}^{\text{III}}\text{phen}_2(\text{CN})_2]\text{Cl}$ (未知) など

なおジメチルグリオキシマト錯塩の $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{I}} \rightarrow \text{Co}^0$ の階段的還元過程は新しい型のもので電子遷移反応のメカニズムから $[\text{Co}^0\text{dg}_2]^{2-}$ の存在が推定された。

論文の審査結果の要旨

真木君の論文は「金属錯塩のポーラログラフ研究」として, 1957年欧文日本化学会誌に第1報が発表され, その後つぎつぎと同誌に発表され, 第Ⅶ報は目下印刷中である。これに第Ⅶ報を加えて学位論文としている。従来錯塩のポーラログラフ研究は主として分析化学の立場から行われたのであるが, 真木君は純粹に錯塩化学の立場から錯塩の構造と電極反応の機作を論じたもので, 錯塩化学に新分野を開いたものである。

真木君は新化合物をふくむ約100種の $\text{Co}(\text{III})$ 錯塩を合成し, そのポーラログラフ的挙動, すなわち電極反応と還元電位とをしらべた。その結果, 錯塩はポーラログラフ的に二大別されることを明らかにした。一はアンミン錯塩を主体とする σ 結合錯塩で $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^0$ のように金属コバルトまで還元されるもの。いま一つは π 結合性の錯塩で, 還元過程において $\text{Co}(\text{I})$ および $\text{Co}(0)$ の低原子価錯塩を示すものである。

真木君はアンミン錯塩の大部分は前者に属することを明らかにし, $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{I}}$ の半波電位 $E_{1/2}$ は錯塩の構造と密接な関係をもつことを明らかにした。 $E_{1/2}$ と第一吸収帯の位置 ν_{max} との関係について, 構造の類似した錯塩については両者の間に比例関係が認められた。すなわち, 錯塩の色が緑, 青, 紫, 赤, 黄, 無色と移るにつれて還元電位も負に移行し, 還元されにくくなる。しかし例外も見出された。これはその電極反応の不可逆性に起因するものとして説明された。また第2段の $\text{Co}^{\text{I}} \rightarrow \text{Co}^0$ の還元反応のおこらない例外的錯塩も見出された。 $\text{K}[\text{Co}^{\text{III}}\text{edta}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{III}}\text{ox}_3]$ などがこれである。

π 結合性錯塩については従来ほとんど研究されていない。真木君は多数の新錯塩をふくむジピリジル,

ペンタシアノおよびジメチルグリオキシマト Co(III) 錯塩の電極反応を解明し、数種の珍しい Co(I) 錯塩の存在をポーラログラフ的に証明した。これら酸化数 1 のコバルト錯塩は次の 4 型に分類される。

1) 配位子が 6 つの π 結合で配位されるもの。例 $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{I}}\text{dg}_2(\text{CN})_2]$ (青色) 2) 5 つの π 結合をもつもの。例 $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CN})_5\text{X}]^{5-}$ (黄色) 3) 4 つの π 結合をもつもの。例 $[\text{Co}^{\text{I}}\text{dg}_2\text{X}_2]^-$, $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{CN})_4(\text{SO}_3)_2]^{7-}$, $[\text{Co}^{\text{I}}\text{dip}_3]^+$ (青色) 4) 2 つの π 結合をもつもの。例 $[\text{Co}^{\text{I}}\text{en}_2(\text{CN})_2]^-$, なお配位子としてのピリジン SO_3^{2-} , NO_2^- などもある程度の π 結合をする能力があるが、低酸化状態の中心金属の場合には安定化にはほとんど寄与しないことがわかった。

以上の諸錯塩のうち、もっとも安定な新錯塩 $\text{K}_3[\text{Co}^{\text{I}}\text{dg}_2(\text{CN})_2]$ は単離された。また 4) に属する不安定な Co(I) 錯塩はポーラログラフ的にのみ存在が認められるもので、第 1 群の σ 結合錯塩と第 2 群 π 結合錯塩との中間に位するものである。

これらの結果はポーラログラフ法が低酸化状態錯塩の発見にきわめて有力な手段となることを示すものである。また逆に Co(I) 錯塩の存在し得るであろう。 Co(III) 錯体の構造を推定することも可能である。ジメチルグリオキシマト Co(III) 錯塩の $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{I}} \rightarrow \text{Co}^0$ の段階的還元過程は全く新しいもので、電子遷移反応の機作から $[\text{Co}^0\text{dg}_2]^{2-}$ の存在が推定された。

上記したように、真木君の研究は錯塩研究に新分野を開いたものであって、しかもその途上種々の新事実を発見して、錯塩化学に貢献するところはなほ大である。この論文は理学博士の学位論文として充分の価値あるものと認める。