



Title	サリチルアルデヒドからえられるシッフ塩基のコバルト錯化合物
Author(s)	西川, 洋明
Citation	大阪大学, 1963, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/28461">https://hdl.handle.net/11094/28461</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	西川洋明 にし　　かわ　　ひろ　　あき
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 375 号
学位授与の日付	昭和 38 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専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	サリチルアルデヒドからえられるシッフ塩基の コバルト錯化合物
論文審査委員	(主査) 教授 音在 清輝 (副査) 教授 佐多 直康 教授 広田 鋼蔵 教授 桐山 良一 助教授 山田祥一郎 教授 関 集三

## 論文内容の要旨

サリチルアルデヒドのシッフ塩基(図1)のコバルト錯体を合成するとき、Rによってコバルト(Ⅱ)化合物またはコバルト(Ⅲ)化合物のいずれかが生じやすい。またそのような四配位のコバルト(Ⅱ)錯体が平面であるか四面体であるかということも重要な問題であるが、これまで十分な検討が行なわれていなかった。この論文において多数のサリチルアルデヒドのシッフ塩基のコバルト(Ⅱ)化合物を新しく合成し、とくにその分光学的性質を検討するとともにそれらの構造をコバルト(Ⅱ)の配位化学と関連して考察した。

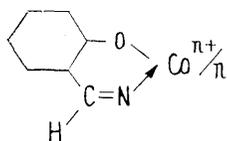
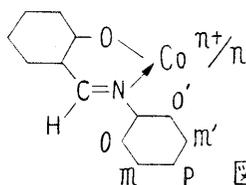


図 1

(第一部) 平面構造をもっているサリチルアルデヒドのシッフ塩基のコバルト(Ⅱ)化合物の分光化学的性質を詳しくしらべるために平面であることが明らかであるビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミンコバルト(Ⅱ)、ビス(サリチルアルデヒド)プロピレンジイミンコバルト(Ⅱ)の可視および赤外領域において吸収スペクトルをしらべた。両者とも約  $25 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$  ( $1200 \text{ m}\mu$ ) にかなり鋭い弱い吸収帯を示すのが特徴的である。次いでビス(サリチルアルデヒド)2,2'-ジメチルエチレンジイミンコバルト(Ⅱ)およびビス(サリチルアルデヒド)2,2'-ジフェニルエチレンジイミンコバルト(Ⅱ)を新しく合成し、有機溶媒中のスペクトルを決定したところ、いずれも  $25 \times 10^{13} \text{ sec}^{-1}$  付近に鋭い吸収帯を示すことが明らかになった。上の結果を用いて、新たに合成されたビス(サリチルアルジミナト)コバルト(Ⅱ)およびビス(サリチルアルドキシマト)コバルト(Ⅱ)の構造を検討しこれが平面四配位のコバルト(Ⅱ)錯体であることを推定した。

(第二部) 図1において、Rとして分枝したアルキル基を入れると、立体的障害が大なり小なり現われ、特別な分枝アルキルのときには、Co(Ⅱ)のまわりの平面四配位が立体的な条件のみから不可能となる場合が起こるはずである。R=tert-ブチルのときがそれで、立体的条件のみから考えてそのコバルト(Ⅱ)錯体は四面体状であることが分かる。その吸収スペクトルは、平面のときは全く異なり、近

赤外部25および $30 \times 10^{13} \text{sec}^{-1}$ 付近にかなり強い配位子場吸収帯を示し、四面体コバルト(II)錯体であると考えるとよく理解される。R=sec-ブチル, 1-エチルプロピル, iso-プロピルのときは、立体



障害は tert-ブチルほどいちぢるしくはないと思われるが、これらのコバルト(II)錯体を合成して吸収スペクトルを検討した結果、いずれも四面体状四配位のコバルト(II)錯体より成ることが明らかになった。これらはピリジンにとかしたときでも、コバルト(II)がピリジンを付加して六配位にはならない。

(第三部) Rをn-アルキルにすると、コバルト(II)化合物は非常に酸化されやすくコバルト(III)錯化合物がこれに反して安定となる。したがって R=n-アルキルのときのコバルト(II)錯体はこれまで純粋な結晶として単離されていなかった。

著者は新しい合成法を考案することによってコバルト(II)シッフ塩基(R=メチル, エチル, n-プロピルおよびn-ブチル)錯体を赤色結晶として単離することに成功した。吸収スペクトルを検討した結果、これらのコバルト(II)錯化合物はやはり四面体構造をもつことが結論された。これらをピリジンにとかすと、ピリジン2分子がコバルト(II)と結合し、六配位となる。

(第四部) これまで、Nに対してオルトの位置に置換基を持つN-アリルサリチリデンイミナトコバルト(II)錯体を合成することはできないとされていたが、今回そのような化合物六種を単離しそれらが存在することを証明した。結晶を単離したものは、図1におけるRとして次の基を含むものである。“2-トリル, 2,3-キシリジル, 2,4-キシリジル, 2,6-キシリジル,  $\alpha$ -ナフチル, 2-クロル”。可視および近赤外吸収スペクトルを測定し、これらのシッフ塩基コバルト(II)錯体はクロロホルム, ベンゼン, エタノールなどのような溶媒中においてコバルト(II)のまわりの配位四面体構造を取っていることを結論した。

Rがフェニール, m-およびp-メチルフェニールや, m-およびp-クロルフェニールのときも、そのコバルト(II)錯体の構造は上と同様に四面体状であることが結論される。これらの場合には立体条件のみからでは平面錯体の生成を禁ずることはできないので、上の事実は一般に、コバルト(II)のとき四面体構造が比較的安定であるように思われる。

## 論文の審査結果の要旨

サルチルアルデヒドのシッフ塩基のコバルト錯体を合成するとき、Nについている置換基Rの如何によって生成する錯体が異なる。その詳しい条件は十分に明らかにされておらず、また四配位のコバルト(II)錯体ができるとき、それが平面であるか四面体であるかということも重要な問題であるが、これまで十分な検討が行なわれていなかった。これらの点を解明することは錯塩化学において大きい意義があるので、世界の多くの錯塩化学者によっても追及が行なわれてきている問題である。西川君はこれらの人々とはげしい競争を演じながら上の問題を追及し、すぐれた着意および巧妙な実験により立派な成果をあげたものである。

第一部においては、配位子の立体条件から考えて、平面構造のコバルト(II)錯体しか得られないもの

について研究を行なった。これらの錯体は特に酸化されやすく、取り扱いが困難なので、従来、正確な測定はもちろん、その製造すらも少なかったものである。西川君はこの型のコバルト(Ⅱ)錯化合物を新たに製造するとともに、その可視および近赤外スペクトルを決定することに成功した。これは平面構造の四配位コバルト(Ⅱ)錯体についての基礎的なデータとして大きい意義を持っている。特にその特徴的な配位子場吸収帯に着目して、これまで構造が未知であったコバルト(Ⅱ)錯体の構造を推定した。

第二部においては第一部とは反対に、平面をとりえない四配位コバルト(Ⅱ)錯体があることに注目し、その一つである  $R=t-$  ブチルのコバルト(Ⅱ)錯体を合成してその性質をしらべた。これは四面体型錯体に独特と考えられる配位子場吸収帯を示すことが分った。かくして、四配位コバルト(Ⅱ)錯体の平面構造のものと同四面体構造のものとは全く異なった型の配位子場吸収帯を示すことが明らかにされた。これらの結果に基づき、西川君は  $R=t-$  ブチルのときほどではないが、平面構造を立体的に妨げると思われる  $R=$  分枝アルキルのときのコバルト(Ⅱ)錯体を多数新しく合成し、それらがすべて平面ではなく四面体構造であることを決定した。

第三部において  $R=n-$  アルキルのときについて詳しく検討している。この場合、立体条件だけからは四配位平面構造も可能であるが、西川君は、上に得られた結果を利用して、これらがすべて四面体構造を取ることを決定した。これはコバルト(Ⅱ)の配位化学において大きい意義のある結論である。またこの型のコバルト(Ⅱ)錯体も従来合成が困難であるとされていたもので、西川君は巧妙な方法を考案してそれらの合成に成功したもので、その意味においても錯塩化学に対して大きい寄与をしたものといえる。

第四部においては  $R=$  芳香族基のときについても研究している。ここにおいても、従来の通説を破り  $N$  に対してオルトに置換基(メチル、クロル)を持つ芳香族基のときに多数のコバルト(Ⅱ)錯化合物を合成した。またそれらの構造が全て平面ではなくて四面体であることを結論した。

これらの業績は錯塩化学上、しかも従来製造が困難とされていたコバルト(Ⅱ)錯体を多数合成することに成功したという点ですぐれたものである。さらにシッフ塩基を配位子とするとき、コバルト(Ⅱ)の四配位四面体構造が比較的安定で、銅(Ⅱ)やニッケル(Ⅱ)のようなせんい金属とは異なることをも確立したもので、錯体の構造化学においても重要な結果を含んでいる。

以上述べたとおり、西川君の業績は錯塩化学における重要なしかも容易ではない問題を取りあげて、研究を行ない、従来の通説を一再ならず訂正するとともに、新しい重要な結論を得たものである。

七編のいずれも錯塩化学に関する参考論文をもあわせ考えて、この論文は博士の学位論文として十分の価値あるものと認める。