

Title	金属錯化合物の旋光分散の研究
Author(s)	日高, 人才
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/28550
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【 27 】

氏名・(本籍)	日 高 人 才
	ひ たか じん さい
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 326 号
学位授与の日付	昭 和 37 年 6 月 22 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	金属錯化合物の旋光分散の研究
	(主 査) (副 査)
論文審査委員	教授 植田竜太郎 教授 広田 鋼蔵 教授 伊勢村寿三

論 文 内 容 の 要 旨

1930 年頃から 1940 年にかけて Mathieu, Kuhn, Jaeger 等が金属錯体の旋光分散を多数測定し、吸収帯との関係について研究している。しかし、これらは測定波長領域もせまく、またその時代には吸収帯の理論的な考察も不完全であったので多くの問題点を残している。一般に円偏光二色性と異常旋光分散とは密接に関係していることが明らかであるが、光吸収と反転分散との関係はあまり明らかにはなっていない。しかしながら、最近、金属錯体の吸収スペクトルの研究は、実験と理論の両面で著しい発展をとげている。そこで本研究はこのような吸収帯の理論的考察と対応させながら、これまでよりもできるだけ広い波長領域にわたって旋光分散曲線の測定と解析を行ない吸収帯との関係について考察を行なった。

第 I 報では、Co(III)-ビスエチレンジアミン系の光学活性錯体について、各吸収帯内の部分反転分散を解析決定した。その結果によると第 I 吸収帯内では 2 つの部分反転分散の重畳がみられ、その各々は第 I 吸収帯の分裂によって生じた 2 つの成分吸収帯に対応している。このような第 I 吸収帯の分裂は溶液の吸収スペクトルおよび結晶二色性の測定から推論されるところとよく一致している。第 II 吸収帯についてはこれまであまり著しい部分反転分散は認められていなかったが、本研究においては第 II 吸収帯の領域においても明瞭な反転分散が認められ、さらに配位された NO₂⁻ に特有の charge-transfer 吸収帯 (従来 NO₂⁻ の特殊吸収帯と呼ばれていたもの) についても同様な傾向が認められた。以上の測定結果から、Kuhn によって試みられたような錯体の絶対構造推定に際しては、第 I 吸収帯内での 2 つの部分反転分散の重畳の状態を充分考慮しておく必要があることを示した。

第 II 報では、3 種の Co(III)-EDTA 錯体の旋光分散について測定解析を行なった。特に第 I 吸収帯についてはその分裂と錯体の対称 (直接配位されている原子に関するもの) との関係、2 つの部分反転分散の重畳の状態から考察した。吸収スペクトルの測定から [Co^{III} edta NO₂]²⁻ の第 I 吸収帯は Ia (長波長側)、Ib (短波長側) の 2 つの成分に分裂していることがわかった。一方この錯体の光学活性体の旋光分散

曲線は第 I 吸収帯内では長波長側にあるコットン効果 (正) のものと、短波長側にある符号 (負) のものとの 2 つの反転分散の重畳からなっていることがわかり、これらは吸収帯の Ia, Ib, の両成分に対応しているものと考えられた

[Co^{II} edta]⁻ は中心金属に直接結合している原子だけについて考えると cis-[Co N₂O₄]⁻ で、この対称から第 I 吸収帯は Ia (長波長側), Ib (短波長側) の 2 成分に分裂するはずである。ところが実測吸収帯においては全く分裂が観測されず、なめらかで対称的な曲線を示す。しかしながら旋光分散から得られる部分反転分散は明らかに 2 つのものの重畳からなっており、これらは Ia, Ib に対応するものであると結論された。また [Co edta Cl]²⁻ についても同様にして 2 つのコットン効果の重畳について論じた。

第 III 報では、いずれも [Co N₂O₄] 型に属する 3 種の新錯体 cis(N)-[Co(ada)₂]⁻, trans(N)-[Co(ada)₂]⁻, cis(N)-[Co gly ata]⁻ を合成するとともに、D-[Co en ox₂]⁻, D-[Co en malo₂]⁻ の旋光分散を測定解析し、第 I 吸収帯内における反転分散の状態を明らかにした。第 II 報で述べた様に cis-[Co N₂O₄]⁻ 型の錯体においては理論的には第 I 吸収帯が Ia, と Ib の 2 成分に分裂するはずであるがこれまで実験事実は全く知られていなかった。ところが本報告における cis(N)-[Co(ada)₂]⁻ の第 I 吸収帯は Ia (長波長側), Ib (短波長側) への分裂を明瞭に示し、理論から予測される結果と一致する。

cis-[Co N₂O₄]⁻ 型の錯体で第 I 吸収帯の分裂が明瞭に観測されたものとしてはこれが最初のものである。つぎに、trans(N)-[Co(ada)₂]⁻ は trans-[Co N₂O₄]⁻ 型として最初のものであり、この錯体の第 I 吸収帯は cis-[Co N₂O₄]⁻ 型とは逆の Ia (短波長側), Ib (長波長側) の非常に著しい分裂を示す。これも理論的予想と全く一致している。次に光学活性の 2 錯体、D-[Co en ox₂]⁻, D-[Co en malo₂]⁻, については、その対称から予想されるように吸収スペクトルは互に非常によく以ている。しかし両者の第 I 吸収帯内における部分反転分散の強度は著しい差を示した。同じ対称に属する錯体でありながらこのような著しい差を示す例は他にないので興味ある知見だと考えられる

第 IV 報では [Co N O₅]²⁻ 型錯体の吸収スペクトルとその旋光分散について研究した。従来この型に属する錯体の数は極めて少く、またその吸収スペクトルについても正確な知見が得られていなかった。そのため一連の [Co N_{6-x} O_x]^{3-x-}, (X=0, ..., 6), 錯体の吸収帯に関し系統的データを得ることができなかった。本報では第 I 吸収帯の分裂の傾向を系統的に研究するため、4 種の [Co NO₅]²⁻ 型の新錯体を合成し、その吸収スペクトルを決定した。そのうち 2 種は光学活性配位子 (II リンゴ酸, d-酒, 石酸) を配位した光学活性錯体である。一般に吸収帯内で起る部分反転分散を研究する方法は 2 通りあると考えられ、その 1 つは錯イオンそのものが不斉構造を有する場合 (III 報までの光学活性錯体がこれに属する) であり 1 つは錯イオンとしては不斉構造ではないが配位子中是不斉中心を有するものの場合であって、本報のものは後者は属する。

この 2 錯体について酸性およびアルカリ性溶液中での第 I 吸収帯の旋光分散の変化を測定してその構造を検討するとともに、前報と同様、吸収帯の分裂との関係についても測定観察をおこなった。また、この研究によって [Co N_{6-x} O_x]^{3-x-}, (X=0, ..., 6), 型の一連の錯体について第 I 吸収帯のデータが揃うこととなったので以前に報告されたことのある吸収帯の傾き, inclination parameter δ , を系統的に再検討し、理論から誘導され、また実験的にも本研究によって確かめられた第 I 吸収帯分裂の実験則との関係を

考察した。

論文の審査結果の要旨

「金属錯化合物の旋光分散の研究」

旋光分散と光の吸収との関係を解明することは金属錯体の結合および電子状態を明らかにする上に重要であると考えられるが、十分な精度をもった測定に基づく系統的な研究は現在まで、ほとんど行なわれておらず、また、測定も一般にせまい波長領域に限られている。

日高君は測定領域を短波長側へ拡張するとともに、多数のコバルト(Ⅲ)錯塩について、系統的な研究を行なった。第1報においては、 $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2]^+$ 、 $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]^+$ および $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2]^+$ (いずれもシス型) の旋光分散を測定しその結果を解析することによって次のことを明らかにした。

(1) 第1吸収帯内での反転分散は、二つの部分分散からなる。(2) 第2吸収帯内においても、かなりの大きさの反転分散が見られる。これまで、第2吸収帯内では反転分散が見られないとされていたが、日高君の今回得られた結果はこれをくつがえすもので、この研究分野における重要な結論である。また旋光分散曲線の解析に基づいて錯体の絶対構造を決定しうる可能性についても論じている。

第2および第3報では、コバルト(Ⅲ)の EDTA 錯塩およびこれに関連した $[\text{Co N}_2\text{O}_4]$ 型錯塩、第4報においては、 $[\text{Co N O}_5]$ 型錯塩を合成し、その旋光分散を測定し、第1および第2吸収帯の波長領域における旋光分散曲線の解析を行うことによって、コットン効果と吸収帯の分裂の関係を明らかにした。さらに L-リンゴ酸、および d-酒石酸のような不斉中心をもつ配位子を用いて金属錯塩を合成し、金属イオンとの結合にもとづく「隣接効果」についても検討している。

以上、日高君の研究は金属錯塩の旋光分散に関する数少ない研究の一つであるとともに、その領域において多数の興味ある注目すべき知見を与えている。

同君は博士課程の資格認定試験にも合格しており、これを合せて考えて理学博士の学位を受ける資格が十分あるものと認める。