



Title	五価バナジウム錯体に関する研究
Author(s)	中村, 広治
Citation	大阪大学, 1962, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/28557">https://hdl.handle.net/11094/28557</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

【 26 】

氏名・(本籍)	中 村 広 治 なか むら ひろ じ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 325 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	五価バナジウム錯体に関する研究
	(主 査) (副 査)
論文審査委員	教授 樋田竜太郎 教授 桐山 良一 教授 角戸 正夫

論 文 内 容 の 要 旨

バナジウムがいろいろな原子価をとり得ることはよく知られており、その錯体についてもかなりの研究があるが、そのうち五価のバナジウムはアンモニア、エチレンジアミン、アミノ酸などのような普通の配位子とは錯体をつくらず、つくっても不安定なために単離されたものは非常に数が限られている。本研究の目的の一つはバナジウム (V) の新しい錯体を合成し、その性質をしらべることである。

I. オキシンはバナジウム (V) の分析にも利用されている有用な有機試薬であり、そのバナジウム (V) 錯体は、今までとり出された数少ないバナジウム (V) 錯体の一つであるが、この錯体に関しては二つの相反する研究が報告されている。すなわち、オキシン-V(V)錯体 (2:1) にはクロロフォルムに溶かしたときに紫色を示すもの (violet form) と赤色を示すもの (red form) とがあるが Bieligらは、violet formは配位された二つの窒素原子に関してシス型の配位構造を有し、red formはトランス型であると述べた。しかしこれにははっきりした実験データがなく、また Blairらはred formがviolet formをアルコール類から再結晶してつくられるところから、violet formがトランス型であってred formはそのアルキルエステルであり、エステル化によって色が変わったのであるとした。

以上二つの報告の矛盾を解明するために新しく  $\alpha$ -メチルオキシンの V(V) 錯体を合成した。 $\alpha$ -メチルオキシンではメチル基同志の立体障害のためシス型はできないのでここに得られた錯体は当然トランス型である。この新錯体と上記オキシン錯体の二異性体について可視部吸収スペクトルおよび赤外吸収スペクトル等を測定し、その結果から Bieligらおよび Blairらの説をどちらもうまく説明する結論を得た。すなわちオキシン錯体の violet form [VO(OH) (oxin)<sub>2</sub>] (ただしオキシンを oxinH であらわす) は Bieligらの述べた通りシス型であり、また red form は Blair らのいうように通常アルキルエステル [VO (O-R) (oxin)<sub>2</sub>] (Rはアルキル基) として得られるか構造はトランス型である。なお red formがエステルであることは二種のアルキルエステルを単離して確かめた。さらに進んでアルキル化が上に述べたような大きな

色の変化をもたらすものでないということを、溶液中ではあるがエステルでない red form を合成することによって確認した。

$\alpha$ -メチルオキシン錯体の合成の際につきのような興味のある事実が見出された。オキシンはバナジウム(V)と反応して黒色の沈殿を生じるのに $\alpha$ -メチルオキシンでは同じ条件で黄色の沈殿を生じる。この黄色の沈殿はメタノールに赤色に溶けるが、普通に再結晶すると黒色結晶と黄色結晶の混合物になる。また、メタノール溶液についての含水量の変化によって可視部吸収帯の強度に変化が見られる。

結局、含水メタノールから再結晶することにより黄色結晶の純品を、その脱水によって黒色結晶の純品を得、それらの元素分析、脱水減量測定、赤外吸収スペクトル等のデータより黄色結晶は $[\text{VO}(\text{OH})(\text{Me-oxin})_2(\text{OH}_2)_2]$ で、黒色結晶は $[\text{VO}(\text{OH})(\text{Me-oxin})_2]$ であること、 $\alpha$ -メチルオキシンは前者においては酸素原子で配位した単座配位子であり、後者ではO、Nの両原子で配位した二座配位子であることを明らかにした。黄色 $\leftrightarrow$ 黒色の大きな色の変化は配位水の有無によるものであるが本質的にはそれが配位子の結合状態に変化をおよぼし、charge-transfer band が出たり出なかったりすることによるのであるという結論を裏づけるため上記新錯体のナトリウム塩 $\text{Na}[\text{VO}(\text{O})(\text{Me-oxin})_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とオキシン錯体のナトリウム塩 $\text{Na}[\text{VO}(\text{O})(\text{oxin})_2(\text{OH}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を合成し、いずれも黄色で可視部に吸収帯を持たないことをたしかめた。

五価バナジウムはd電子を持たないのでその錯体はligand field bandを有せず、無色または黄色であるのが普通である。 $\alpha$ -メチルオキシンのように、同一の配位子でバナジウム(V)と反応して濃い色のある錯体とそうでない錯体を形成するものが見出されたことは、charge-transfer bandと錯体の構造との関係をしらべる手がかりを与えるものとして興味深い。

Ⅱ. この問題について更に研究を進めるためサリチルアルドキシム(記号:salmH<sub>2</sub>)とN-メチルサリチルアルドキシム(記号:Me-salmH<sub>2</sub>)とを配位子に選び、そのバナジウム(V)錯体の合成を試みた、前者については、1:2錯体AとそのエチルエステルBを得、後者については濃い色を有する錯体Cと、そうでない錯体D(黄色)を合成した。AもCもジメチルフォルムアミドに溶けるが、不安定で、普通の方法では吸収スペクトルの測定が困難であるが、吸光度の時間変化を解析することにより溶解直後の吸収スペクトルを決定することができた。上記新錯体について元素分析、可視紫外吸収スペクトル、赤外吸収スペクトルによりつぎの結果を得た。

- 1) Aは $[\text{VO}(\text{OH})(\text{salmH})_2]$ であり、ベンゼンにはトランス型として、ジメチルフォルムアミドにはシス型として溶解するが、いずれもcharge-transfer bandを有する。
- 2) Bは $[\text{VO}(\text{O-Et})(\text{salmH})_2]$ であり、エステル化は大きな色の変化をひきおこさない。これはオキシン錯体についての結論と一致する。
- 3)  $\alpha$ -メチルサリチルアルドキシム錯体の濃い色の錯体Cは $[\text{VO}(\text{OH})(\text{Me-salmH})_2]$ であり、黄色の錯体Dは $[\text{V}(\text{OH})(\text{Me-salm})_2]$ に相当する。
- 4) 錯体Cはベンゼンおよびジメチルフォルムアミド中でAと同様の構造を有する。
- 5) CとDの可視部吸収帯の大きな差異はドナー原子の差異によるものである。

Ⅲ. 以上の実験からフェノール性の酸素原子と、 $\pi$ 電子を有する窒素原子をドナーとして持った配位子

がバナジウムにキレート配位すると charge-transfer band を持つ濃い色の錯体をつくるのではないかと考え、N-アルキルサリチルアルジミンを使ってさらに研究を進めた。

すなわち、N-エチル、N-(n-プロピル)-、N-(n-ブチル)-サリチルアルジミンのバナジウム (V) 錯体 (いずれも黄色) を単離したが、これらはいずれも脱水することにより黒色となり、湿った空气中に放置するとまた黄色くなる。この性質は $\alpha$ -メチルオキシン錯体の性質と酷似しており、赤外スペクトルから黒色錯体においては予想されるようにバナジウムと窒素の結合が存在するが、黄色錯体ではこれの存在しないことが示された。これらの結果も上記の charge-transfer band に関する考えが正しいことを示している。

### 論文の審査結果の要旨

五価バナジウム錯体に関する研究を主論文とする中村広治君の研究は次の内容を含むものである。

五価バナジウムの新しい錯体を合成し、その性質、とくに分光化学の立場から構造の推定を行ない、これまでであった異論を正し、錯体化学、分析化学の上に新しい知識を加えることを目的とした。内容は三部に分れており、第一部ではオキシン-V(V)錯体がクロロフォルム溶液に溶けたとき紫色を呈するものと赤色を呈するものがあり、これの構造についての異論を $\alpha$ -メチルオキシン-V(V)の合成により、その立体構造を基にして可視部および赤外部吸収スペクトルの結果の説明の可能性から批判検討した。この結果を矛盾なく解釈するには、紫型はシス型で赤型はトランス型であると推定された。この実験に関連して、オキシン錯体と $\alpha$ -メチルオキシン錯体の結晶が溶媒により黄色結晶か黒色結晶を生ずることを見出し、これらの結合内容を論ずるために新たに数種の錯体を合成して、着色の原因の推定に役立てた。

第二部ではバナジウム(V)のサリチルアルドキシムとN-メチルアルドキシム錯体を合成して、この立体構造の要請を利用して第一部における推論を確めるのに役立てた。なおこの論文においては不安定な錯体溶液の吸収スペクトルの測定法として吸収度の時間変化を整理解析する方法を確立している点に新しい試みが認められる。

第三部は、第一部第二部における着色の原因の推定をさらに明らかにするために行なわれたものである。フェノール性酸素原子と $\pi$ 電子をもつ窒素原子をドナーとして含んでいる配位子がバナジウム(V)にキレート配位することにより、いわゆる charge-transfer band をもつ濃い着色が生ずるという予測のもとに、N-アルキルサリチルアルジミン錯体を合成した。数種の同族列のものが合成されたがいずれも黄色のものを脱水すると黒色となり、吸湿すると再び黄色となり、第一、第二部における予測を証明することができた。

以上の結果はバナジウム(V)の錯体の色の原因を配位子の立体構造を利用してたくみに推論して新しい知見を錯体化学に加えたことにあるとともに、有機指示薬の分析化学への応用ならびにその使用方法に対して有益な実験事実を例示したものである。

参考論文には主として銅塩結晶の分光化学に関するもの5通が添えられている。

これらの主論文ならびに参考論文を含めて、錯体の分光化学に対する新しい知見を与えた点、理学博士の論文に値するものであると認める。