

Title	シアノ混合コバルト（III）錯体の合成と電子スペクトル
Author(s)	大川, 久和子
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29738
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

【 2 】

氏名・(本籍)	大 川 久 和 子 おお かわ く わ こ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1 5 9 9 号
学位授与の日付	昭 和 4 4 年 3 月 2 8 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	シアノ混合コバルト(Ⅲ)錯体の合成と電子スペクトル
論文審査委員	(主査) 教授 新村 陽一 (副査) 教授 池田 重良 教授 桐山 良一

論 文 内 容 の 要 旨

第1章 序 論

CN⁻ を配位した遷移金属のシアノ錯体は古くから知られており、[M(CN)₆]型、[M(CN)₄]型錯体が数多く単離されている。CN⁻ の基底状態の電子構造(CO と等電子構造)からみると、M-CN の結合には、σ 結合のみでなく π 結合が含まれている可能性がある。したがって、このようなシアノ錯体の M-CN 結合の性質を分光学的に研究することは興味あることと考えられ、本研究をおこなった。

アンミン錯体を中心とする八面体型六配位のコバルト(Ⅲ)錯体については、吸収スペクトルの挙動が、実験、理論両面から、かなり明らかにされてきているが、シアノ錯体の吸収スペクトルについては、ほとんど、解っていない。この原因としては系統的な混合配位子錯体が得られていないことがあげられる。

本研究では、金属イオンとしてコバルト(Ⅲ)を選び、吸収スペクトルの研究に有効な一連のシアノ混合コバルト(Ⅲ)錯体を新しく合成すること、および得られた吸収スペクトルの挙動を統一的にかつ詳細に検討すること、を目的とした。なお、新しく得た光学活性錯体については、それらの円偏光二色性(CD)のデータを吸収スペクトルとあわせて考察した。

第2章 シアノ配位子と窒素配位子との混合錯体

コバルト(Ⅲ)アンミン錯体の吸収スペクトルの挙動とシアノ錯体のそれとを比較検討することを目的として、窒素原子でキレート配位するジアミン(an*)とCN⁻との混合コバルト(Ⅲ)錯体4

* an = en, pn, tn のジアミン

en エチレンジアミン	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂
pn プロピレンジアミン	NH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)NH ₂
tn トリメチレンジアミン	NH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂

種を新しく合成し、 $[\text{Co}(\text{CN})_{6-2x}\text{an}_x]^{2x-3}$ 系列を完成させた。

この系列の吸収スペクトルにおいては、配位子場吸収帯（第 I，第 II およびスピン禁制 A 吸収帯）の極大位置がジアミンに置換した CN^- の数に比例して短波長側にシフトしている。このことから CN^- と窒素原子の混合錯体の配位子場吸収帯も、一般のコバルト（III）アンミン錯体の配位子場吸収帯と類似した性格をもっていると結論された。

一方、合成法の検討から、硫黄を含んだ配位子がシアノ混合コバルト（III）錯体の合成に有効であることを見出し、これを発展させて、スルフィト (SO_3^{2-}) 錯体を出発錯体として、新しいジシアノ・ジアンミン錯体 7 種と、 $\text{cis-}[\text{Co}(\text{CN})(\text{SO}_3)\text{en}_2]^0$ （新錯体）を得た。

第 3 章 $[\text{Co}(\text{CN})(\text{X})\text{en}_2]$ 型錯体の幾何異性体の電子スペクトル

2 章であきらかになったシアノ錯体の配位子場吸収帯の性格をより詳しく知るために、第 I 吸収帯に分裂を示すシアノ錯体を新しく合成し、吸収帯の分裂あるいはシフトを検討した。このような錯体として、シアノ・ハロゲン混合錯体を中心とする $\text{cis-}, \text{trans-}[\text{Co}(\text{CN})(\text{X})\text{en}_2]^{n+}$ 錯体 ($\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , I^- , OH^- , OH_2 , NH_3 , NO_2^- , SO_3^{2-} ; シス型は $\text{cis-}[\text{Co}(\text{CN})(\text{SO}_3)\text{en}_2]^0$ から得た新錯体で光学分割された) を対象錯体とした。 $[\text{Co}(\text{CN})(\text{X})\text{en}_2]^{n+}$ ($\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , OH^- , OH_2) 錯体では、第 I 吸収帯の分裂がシス型の方がトランス型よりも大きく、これまで多くのアンミン錯体において知られていた傾向と逆になっている。このような吸収スペクトルおよび光学活性シス型錯体の CD でみられる第 I 吸収帯の分裂成分は X と CN^- の配位子場の強さを考慮すると、アンミン錯体で有用である単純 LCAO M.O. の立場に立つ理論を応用して説明され、シアノ錯体の配位子場吸収帯とアンミン錯体のそれを統一的に議論できることがわかった。一方 $\text{cis-}[\text{Co}(\text{CN})(\text{Cl})\text{en}_2]^+$ の第 II 吸収帯の分裂成分の位置からえられた CN^- とコバルト（III）との配位結合の σ 性と π 性に関する量から、3 価コバルトのシアノ錯体では π 結合性効果（逆供与）は殆んどないと結論された。

さらに、ハロゲンの電荷移動吸収帯について、ハロゲンのトランス位に配位する配位子の種類によって電荷移動吸収帯のあらわれる位置がきまる、ことがあきらかになった。

その他、光学活性シス型錯体の絶対配置、スピン禁制帯領域の CD について検討した。

第 4 章 シアノ配位子とアミノ酸との混合錯体

キレート配位した α -アミノ酸イオン (am) と 3 座配位子 dien* と CN^- との混合錯体 $[\text{Co}(\text{CN})-(\text{am})(\text{dien})]^+$ を新たに合成した。吸収スペクトルおよび p. m. r. スペクトルから、この錯体は dien がシス-トランス (=meridional) に配位した $\text{trans}(\text{O}, \text{CN})-[\text{Co}(\text{CN})(\text{am})(\text{dien})]^+$ 構造を持つことが明らかになり、 $\text{X}=\text{NO}_2^-$, Cl^- を含む $\text{trans}(\text{O}, \text{X})-[\text{Co}(\text{X})(\text{am})(\text{dien})]^+$ を新しく合成して比較した。

$[\text{Co}(\text{CN})(\text{SO}_3)(\text{NH}_3)_4]$ から合成した $\text{trans}(\text{O}, \text{CN})-[\text{Co}(\text{CN})(\text{am})(\text{dien})]^+$ (am=gly*, L-ala*, α -aibut*) 錯体の p. m. r. スペクトルは、対応するアミノ酸イオンを含む $\text{trans}(\text{O}, \text{NO}_2)-[\text{Co}(\text{NO}_2)-(\text{am})(\text{dien})]^+$, $\text{trans}(\text{O}, \text{Cl})-[\text{Co}(\text{Cl})(\text{am})(\text{dien})]^+$ 錯体のものと異なる; NO_2^- , Cl^- 錯体においては各

* dien = ジエチレントリアミン $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
gly = グリシンイオン $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$
L-ala = L-アラニンイオン $\text{NH}_2\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$
 α -aibut = α -アミノイソ酪酸イオン $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COO}^-$

1種類の幾何異性体が存在するのに対し，CN⁻ 錯体では2種類が存在することを示す p.m.r. スペクトルがみられる。この2種類の異性体は図1に示すような関係にある。(図1)

また，アミノ酸イオンを含む trans(O, X)-[Co(X)(am)(dien)]⁺ (X=CN⁻, NO₂⁻, Cl⁻; am=L-al^a*, L-prol*, L-val*, L-thr*) 錯体12種の CD を検討した。

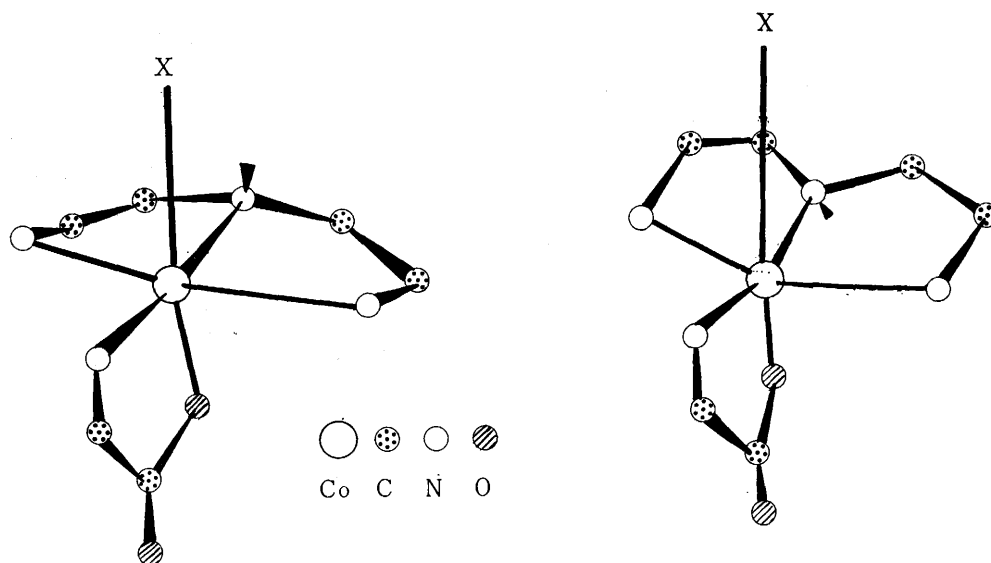
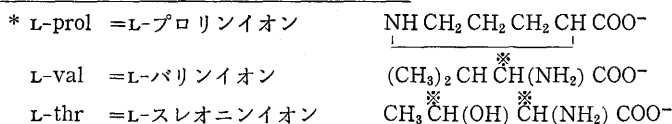


図1 trans(O, X)-[Co(X)(gly)(dien)]⁺ の2つの異性体

論文の審査結果の要旨

シアノ混合コバルト(Ⅲ)錯体，すなわち，シアノ化物イオンと他種の配位子とをともに含んだコバルト(Ⅲ)錯体は，従来極めてわずかし知られていなかった。このためシアノ化物イオンの配位子としての性格は，必ずしも十分明らかにはなっていないと云える。大川さんの研究は，まず2，3のやや特殊な合成方法を発見することによって多数のシアノ混合コバルト(Ⅲ)錯体を新しく合成することに成功し，これらについての電子スペクトルの測定から，シアノ化物イオンの配位子としての性格を詳細に研究したものである。

合成法の要点は，チオ硫酸イオンや亜硫酸イオンなどのイオウを含む配位子を配位した中間錯体を経てシアノ錯体を得るところにある。得られた新錯体には種々のシアノ・ジアミン錯体，ハロゲンシアノ・ビスエチレンジアミン錯体の幾何異性体および光学異性体，ジエチレントリアミン・シアノ・アミノ酸錯体などがある。



ハロゲン・シアノ・ビスエチレンジアミン錯体の可視紫外吸収スペクトルおよび円偏光二色性の解析から、シアノ化物イオンとコバルト(Ⅲ)イオンとの間の結合の σ 性と π 性が見積られた。その結果から、シアノ化物イオンの強い配位子場は主として σ 性によるものであり、金属炭素間の π 結合性は、コバルト(Ⅲ)錯体に関するかぎりでは著しいものではないことが結論された。

多くの混合配位錯体が得られたので、それら錯体の立体化学に関しても、円偏光二色性、NMRスペクトルなどを利用して、興味ある結果が多く得られている。とくに、ジエチレントリアミン・シアノ・アミノ酸錯体について、その三座配位子のコンホメーションとシアノ配位子との幾何学的関係の差にもとづく新型の異性体が発見されたことは、大きな収穫と云えよう。

以上、本研究は錯塩化学的に興味ある新化合物を多数合成するとともに、見出された実験事実は配位立体化学に寄与する所が多く、理学博士の学位論文として十分な価値あるものと認められる。