



Title	1, 2-ジケントンオキシム類のコバルト (III), 鉄 (II) 錯体の合成とその分光化学的性質
Author(s)	松本, 忠也
Citation	大阪大学, 1968, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29880
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 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)	松 本 忠 也
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 1 5 2 8 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 9 月 3 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	1, 2-ジケントンオキシム類のコバルト (Ⅲ), 鉄 (Ⅱ) 錯体の合成とその分光化学的性質
論文審査委員	(主査) 教 授 新良宏一郎 (副査) 教 授 堤 繁 教 授 三川 礼 教 授 田村 英雄 教 授 塩川 二郎 教 授 大平 愛信

論 文 内 容 の 要 旨

金属錯体を吸光度分析に利用する場合、配位子場吸収帯および特殊吸収帯に属さない、錯体生成にともなって生じた強度の大きい吸収帯を利用することが望ましい。

本研究は、各種のオキシム化合物のコバルト (Ⅲ), 鉄 (Ⅱ) 錯体を合成し、上記のような錯体生成にともなって生じる強度の大きい吸収帯の成因および性質を解明する目的で行なわれたものである。

第 1 章では、ジメチルグリオキシム (dgH_2) のコバルト錯体; $[\text{Co}^{\text{III}} (\text{dgH})_2 \text{A}_2] \text{X}$, (A ; アニリン置換体, X ; Cl^- , NO_3^- , などのアニオン), を合成し、単座配位子 A の種類の相違による電子スペクトルの考察から、この型の錯体の $340 \sim 400 \text{ m}\mu$ に見られる強度の強い吸収帯は、単座配位子 A から $\text{Co} (\text{Ⅲ})$ への電荷移動に基づくことを明らかにしている。

第 2 章では、各種の 1, 2-ジオキシム (DH_2) のコバルト (Ⅲ) 錯体; $[\text{Co}^{\text{III}} (\text{DH})_2 \text{A}_2] \text{X}$, のスペクトルにおいて、配位ジオキシムの種類の相違によって変化する吸収帯, $300 \sim 375 \text{ m}\mu$ について考察し、これらは、 $\text{Co} (\text{Ⅲ})$ から配位ジオキシムへの電荷移動に基づくことを明らかにしている。

第 3 章では、各種の 1, 2-ジケトンモノオキシム (MOH) のコバルト (Ⅲ) 錯体は $[\text{Co}^{\text{III}} (\text{MO})_3]$ の組成であることを明らかにし、さらに $[\text{Co}^{\text{III}} (\text{MO})_3]$ の示す $340 \sim 400 \text{ m}\mu$ の強い吸収帯の性質と第 2, 3 章の結果とを併せ考察し、この吸収帯は $\text{Co} (\text{Ⅲ})$ からモノオキシムへの電荷移動に基づくことを明らかにしている。

第 4 章では、1, 2-ジオキシムの鉄 (Ⅱ) 錯体, $[\text{Fe} (\text{DH})_2 \text{Py}_2]$, (Py ; ピリジン), を単離し、これら鉄 (Ⅱ) 錯体が、 $510 \sim 570 \text{ m}\mu$ に $\text{Fe} (\text{Ⅱ})$ から配位ジオキシムへの、また $400 \text{ m}\mu$ 付近に $\text{Fe} (\text{Ⅱ})$ からピリジンへの電荷移動吸収帯を示すことを明らかにしている。

結論ではコバルト (Ⅲ) および鉄 (Ⅱ) 錯体についての電荷移動吸収帯の性質を総括し、吸光度分

析における電荷移動吸収帯の重要性と応用について論じている。

論文の審査結果の要旨

本論文は典型的な有機分析試薬の一つである1,2-ジオキシムの各種の誘導体について、Co(Ⅲ)およびFe(Ⅱ)錯体、25種を合成し、これら錯体の配位子-金属間の電荷移動吸収帯の性質を明らかにしたものであり、これらの結果は一般の遷移金属錯体の電子スペクトルの解明に重要な知見を与えるものである。また、えられた実験結果は、金属の吸光度分析について操作を改善し、また新しい呈色試薬を開発する上に役立つところが大きい。したがって本論文は博士論文として価値あるものと認める。