



Title	酸化窒素と遷移金属キレートとの反応に関する研究
Author(s)	玉置, 元則
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30602
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文について 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)	たまきもと のり 玉 置 元 則
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 2 5 2 9 号
学位授与の日付	昭 和 4 7 年 3 月 2 5 日
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	酸化窒素と遷移金属キレートとの反応に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 新良宏一郎 (副査) 教 授 田中敏夫 教授 三川 礼 教授 小森三郎 教授 戸倉仁一郎 教 授 吉川彰一 教授 田村英雄 教授 塩川二郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、一酸化窒素の各種遷移金属キレートにたいする反応を研究して、一酸化窒素についての種々の新しい性質を明らかにしたものであり、窒素酸化物の分析ならびに除害技術に関して基礎的資料を与えている。その内容は緒言ならびに5章からなっている。

緒言では、本研究の目的および内容の概要が述べられている。

第1章では、平面型低スピン Co(II) 錯体が一酸化窒素と反応し、 Co(II) と一酸化窒素との間の電子対結合により反磁性五配位錯体を生成することを明らかにし、またこのような錯体の赤外線ならびに電子吸収スペクトルを用いる化学構造の分析について新しい知見をえている。

第2章では、ビス(ジメチルグリオキシマト)一ニトロシルコバルト(II), $\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgH})_2\text{NO}$ について、配位した一酸化窒素の反応性を研究している。すなわち、本ニトロシル錯体が酸素および水の存在下で容易に酸化され、ビス(ジメチルグリオキシマト)一ニトロアコバルト(III), $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmgH})_2\text{NO}_2 \cdot \text{OH}_2$ に変化することを明らかにし、さらにこの酸化反応の機構についても論じている。

第3章では、金属キレートによる一酸化窒素の分解反応を研究している。ビス(サリシルアルデヒド)エチレンジイミノマンガン(II), $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen})$ の溶液に常温常圧で一酸化窒素を反応させることにより、一酸化窒素が N_2 と N_2O とに還元的に分解され、また錯体は酸化されて、Mn の酸素錯体を生成することを見い出している。また、これはオキソ-、および μ -ペルオキシ結合を含む新しい型の Mn(V) 錯体であることを明らかにしている。

第4章では、一酸化窒素と金属キレートの有機部分との反応について述べている。すなわち、ビス(アセチルアセトン)エチレンジイミノニッケル(II), $\text{Ni}^{\text{II}} \text{AE}$ のような活性メチレン基をもつ金属キレートは、一酸化窒素との反応でオキシム錯体を生成し、またビス(サリシルアルデヒド)エチレ

ンジイミノニッケル(II), Ni^{II} (Salen) のようにベンゼン環をもつ金属キレートは、核ニトロ置換体を生成することを見い出し、このような反応において、金属キレート内の中心金属の果たす役割を明らかにしている。

第5章では、第4章までの研究の成果を総括している。

論文の審査結果の要旨

遷移金属ニトロシル錯体は、その構造において興味ある一分野の化合物であるが、その一酸化窒素と金属との結合の性質ならびに配位座にある一酸化窒素の反応性については多くの不明な問題が残されている。

本論文は、平面型四配位の遷移金属キレートを用い、これらと一酸化窒素との反応により、各種の化合物の合成されることを研究しており、つぎに記すようにいくつかの重要な結論を得ている。

- (1) 平面型低スピン $\text{Co}(\text{II})$ 錯体と一酸化窒素との反応では、中心コバルトと一酸化窒素とのスピント結合によって、反磁性五配位四角錐型構造の $\text{Co}(\text{II})$ -ニトロシル錯体が合成されることを明らかにし、また、このような構造とその電子スペクトルにみられる特性を明らかにしている。この結果は、類似化合物の構造を分析するうえに重要な資料を提供するものである。
- (2) (1)に述べた五配位四角錐型のニトロシル錯体であっても、平面型配位子の種類が相違すれば、配位ニトロシル基は化学的に活性となり、ニトロ基へ酸化されることを明らかにしている。
- (3) また、中心金属が $\text{Mn}(\text{II})$ の平面型錯体では、一酸化窒素は還元的に N_2 および N_2O に分解されることを見い出している。このように常温常圧で一酸化窒素を還元的に分解する反応は従来非常にまれであり、上記の結果はきわめて重要である。
- (4) 本研究ではさらに、一酸化窒素を用いる新しい合成反応として、金属キレートの有機部分への一酸化窒素の反応が研究されている。すなわち、活性メチレン基を有するキレート錯体との反応では、オキシム錯体が生成し、またベンゼン環を有するキレート錯体との反応では選択的に核ニトロ置換された錯体が合成されることを明らかにしている。

以上、本研究で明らかにされた一酸化窒素の配位子としての重要な特性ならびに一酸化窒素を用いた新しい合成化学反応に関する知見は、学術および応用の両面において、大きな寄与をなすものと考えられる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。