

Title	クロム（Ⅲ）錯体のスピン禁制遷移領域における円偏光二色性
Author(s)	海崎, 純男
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30666
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

[7]

氏名・(本籍)	かい 海	ごき 崎	すみ 純	お 男
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	2383	号	
学位授与の日付	昭和46年9月25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	クロム(III)錯体のスピ ン禁制遷移領域における円偏光二色性			
論文審査委員	(主査) 教授	新村 陽一		
	(副査) 教授	加藤 俊二	教授	池田 重良

論文内容の要旨

序論

クロム(III)錯体に特徴的なスピ
ン禁制遷移に対応する強度の弱い細線状吸収帯が800~650m μ 付近に観測される。この吸収帯の正確なデータを溶液の吸収スペクトルから得ることは、吸収強度が弱い
ため、困難な場合があるので、この領域に関する研究はあまり行なわれていない。一方、円偏光二色性(CD)は吸収帯の分裂成分を知る上で、吸収スペクトルよりはるかに強力な手段となっている。したがって、スピ
ン禁制遷移領域のCD測定により、この領域の吸収帯の分裂成分を明らかにできるとともに、錯体の絶対構造についても知見を得ることができると考え、本研究を行なった。

第一章 実験

いろいろな二座配位子を三つ含むクロム(III)錯体の合成と光学分割を行なった。これら20個の錯体の中には、2,2'-ジピリジル(dip)と1,10-フェナンスロリン(phen)を1つずつ含む混合錯体、[Cr(OH)₂(dip)₂(phen)₂](NO₃)₄、[Cr(ox)(dip)(phen)]Cl やアセチルアセトン(acac)とエチレンジアミン(en)を配位した混合錯体、[Cr(acac)(en)₂]Cl₂、[Cr(acac)₂(en)]Cl、ならびに対応する3-ハロゲノアセチルアセトナト錯体のような新錯体が含まれている。

第二章 スピ ン禁制遷移の概観

クロム(III)錯体の近赤外部のスピ
ン禁制遷移は結晶場理論より²E、²T₁ ← ⁴A₂と帰属されている。スピ
ン禁制遷移が許容になるのは、二重項がスピ
ン軌道相互作用によって四重項と混り合い、スピ
ン許容遷移から強度を借りるからである。三方対称場でのスピ
ン禁制遷移とスピ
ン許容遷移の間の双極子強度の理論的な関係はすでに見出されている。同じ方法で、これらの遷移間の旋光強度の関係を求めることができた。D₃対称場での5つのクラマース準位、2A(²E)、 \bar{E} (²E)、 \bar{E}_b (²T₁)、2A(²T₁)、 \bar{E}_a (²T₁)へのスピ
ン禁制遷移の旋光強度は、⁴T_{2g}の三方対称場分裂準位へのスピ
ン許容遷移の旋

光強度、 $R(^4E)$, $R(^4A_1)$, をパラメーターとして表わされた。この際考慮したスピン許容遷移は磁気双極子許容な第一吸収帯に対応する $^4T_2 \leftarrow ^4A_2$ 遷移のみである。この仮定は、不斉因子 $g = \frac{4\epsilon}{\epsilon}$ が第一吸収帯と細線状吸収帯でほぼ等しいことから妥当であると考えられる。スピン禁制帯のCDはスピン許容帯($^4T_2 \leftarrow ^4A_2$)のその $\frac{1}{100} \sim \frac{1}{300}$ の強度で、半値幅は $200 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ である。一般にスピン禁制帯領域では2~3本のCD帯が観測されるが、軽水と重水中でのCDの比較から、これらのCDはいずれも電子遷移によるものであって、 $^2E \leftarrow ^4A_2$ 電子遷移にともなう振動構造によるものではないと結論した。

第三章 結果と考察

典型的なクロム(III)錯体である $(+)_546\text{-}[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ のスピン禁制帯の3本のCD, (+), (-), (+), は、第一吸収帯のCDの主成分を 4E とすると、前章のスピン禁制遷移とスピン許容遷移の間の旋光強度の理論的關係にもとづいて、長波長側から $[E(^2E), 2\bar{A}(^2E)]$, $E_b(^2T_1), 2\bar{A}(^2T_1)$ に帰属できる。 $R[E_a(^2E)]$ はCDにはあまり寄与しないと考えられる。この錯体の絶対構造は Δ 型と推定されている。他の混合錯体についてもほぼ同様の結果が得られた。すなわち、スピン禁制帯の最も長波長側のCDと第一吸収帯のCDの主成分の符号は一致している。これらのCDの符号が正の時、錯体の絶対構造は Δ 型と考えられる。tris-phen, bis-phen, bis-dip 錯体の絶対構造は紫外部の配位子吸収帯領域の励起子CD帯からも確認された。

トリス-ビグニアド錯体、 $(-)_546\text{-}[\text{Cr}(\text{BH})_3]\text{Cl}_3$ とビス-アセチルアセトナト錯体、 $(+)_546\text{-}[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{en})]\text{Cl}$ の場合には、スピン禁制帯の最長波長側のCDと第一吸収帯のCDの主成分の符号は逆である。これは 2E の零磁場分裂が大きいためと考えられる。ビグニアド錯体の絶対構造はX線によって Δ 型と決定されている。アセチルアセトナト錯体は第一吸収帯のCDと紫外部の励起子CD帯から Δ 型と推定されている。したがって、第一吸収帯のCDの主成分は 4E と考えられるので、スピン禁制帯の長波長側の2本のCD帯、(-), (+), は $2\bar{A}(^2E)$ と $E(^2E)$ に帰属され、理論的に求めたスピン禁制遷移とスピン許容遷移の間の旋光強度の關係から予想されるCDの符号と一致する。3-クロロアセチルアセトナト錯体、 $(+)_546\text{-}[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{en})]\text{Cl}$ では、その水溶液とメタノール溶液のCDの比較から、スピン禁制遷移領域では4つのCD成分、(-), (+), (-), (+), が存在すると考えられる。長波長側の2本のCD、(-), (+), はすでに述べたように 2E の分裂成分に帰属され、残りの(-), (+) は 2T_1 の分裂成分、 E_b と $2\bar{A}$ に帰属される。

$(+)_546\text{-}[\text{Cr}(\text{acac})(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ と $(+)_546\text{-}[\text{Cr}(\text{acaX})(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)の第一吸収帯領域のCDはほとんど同じであるが、後者の3-ハロゲン錯体の吸収スペクトルでは、 22 k K 付近に新しい吸収帯が観測される。この吸収帯はCDに影響を与えないことから、光学不活性な遷移によるものと考えられる。 $(+)_546\text{-}[\text{Cr}(\text{acac})(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ のスピン禁制帯の3本のCD、(+), (-), (+), のうち、長波長側の2本、(+), (-), はエネルギー間隔から 2E の分裂成分によるものと考えられる。すなわち、第一吸収帯のCDの主成分を 4E とすると、スピン禁制帯のCDは長波長側から $2\bar{A}(^2E)$, $E(^2E)$, 2T_1 ($2\bar{A}, E_b, E_a$)と帰属できる。この錯体の絶対構造は Δ 型と推定される。

論文の審査結果の要旨

クロム(III)錯体は可視部から近紫外部にかけての通常の第I、第II吸収帯のほかに近赤外部に強度の弱い細線状吸収帯がある。このスピンの禁制吸収帯領域の円偏光二色性(以下CDと略す)は第I、第II吸収帯と同様にクロム(III)錯体の立体化学に有用な知見を与えるものと予想されるにもかかわらず、従来その研究例が少なく、とくに系統的研究に欠けていた。海崎君の研究はその系統的研究をめざしたものであって、 $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{acac})_2(\text{en})]\text{X}$ 、 $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{acac})(\text{en})_2]\text{X}_2$ をはじめとし、多くの新錯体を含めて20種以上のトリスキレート型クロム(III)錯体につき、合成と光学分割を行ない、得られた光学活性錯体のスピンの禁制吸収帯領域のCDを測定している。この領域のCDは対応する吸収スペクトルと同じく細線状であり、またその強度はスピンの許容d-d吸収帯の約 $1/100 \sim 1/300$ である。これらのCDと錯体の立体化学との関係を明らかにするには、CDの電子遷移に関する帰属を行なう必要があるが、これについてはすでに吸収帯に関して求められているスピンの禁制とスピンの許容遷移の間の双極子強度の関係を援用して、両遷移間の旋光強度の関係を求め、これと実測CD強度の対応関係から、観測された3~5本のCD分裂成分の帰属を行なっている。この帰属によりクロム(III)錯体の絶対配置とCD分裂成分の符号との間の関係が見出された。すなわち、スピンの禁制遷移領域の最長波長CD成分が、零磁場分裂の小さい ^2E 状態に帰属される場合には、その符号(+) Δ のトリスキレート型錯体が絶対配置 Δ を有することが結論された。

以上、海崎君の論文は金属錯体の立体化学に重要な貢献をしたものであって、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。