



Title	アジド、イソチオシアナトまたはニトロ配位子を含んだコバルト（Ⅲ）錯体の合成と円偏光二色性
Author(s)	山崎, 清
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31109
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、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)	やま 山	ざき 崎	きよし 清
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	3052	号
学位授与の日付	昭和49年3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	アジド、イソチオシアナトまたはニトロ配位子を含んだコバルト(III)錯体の合成と円偏光二色性		
論文審査委員	(主査) 教授 新村 陽一 (副査) 教授 桐山 良一 教授 池田 重良 教授 宮沢 辰雄		

論文内容の要旨

N_3^- , NCS^- , NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の様な配位子を配位した遷移金属錯体が近紫外部に「特殊吸収帯」と呼ばれる強い吸収帯を示すことは早くから知られているが、その帰属（配位子内遷移か配位子と中心金属間の電荷移動遷移か）の問題は未確定であり、また錯体の構造との関連については余り研究されていない。そこで、本研究では N_3^- , NCS^- または NO_2^- を含んだビスジアミン型コバルト(III)錯体を選び、そのシスおよびトランス両系列について光学活性錯体を合成し、CDスペクトルを利用することにより、近接して（あるいは重なって）観測される第Ⅱ吸収帯と分離して「特殊吸収帯」と立体化学の関連を研究し、併せて吸収帯の原因に関する知見を得ることを目的とした。

1) cis系列として $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{X})(\text{Y})]^{n+}$ 型錯体を合成光学分割し、trans系列としては光学活性配位子 ℓ -シクロヘキサンジアミンを用いて $\text{trans-}[\text{Co}(\ell\text{-chn})_2(\text{X})(\text{Y})]^{n+}$ 型錯体を合成した。 $[\text{Co}(\ell\text{-chn})_2(\text{NH}_3)(\text{NCS})]^{2+}$ の3異性体は、CDへの配置効果と隣接効果の寄与の加減性を利用して一对のcis異性体を見つけることによって帰属した。これらの錯体の可視紫外領域のCDを測定し、吸収スペクトルと比較考察した。

2) CDによって第Ⅱ吸収帯と特殊吸収帯をある程度分離できた。その結果、cisとtransの両系列を通じて1つないし2つのCDバンドが特殊吸収帯に対応して観測された。

3) $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{X})_2]^+$ ($\text{X}=\text{N}_3^-$, NCS^-) の特殊吸収帯が $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)(\text{X})]^{2+}$ より巾が広いことは、CDから吸収帯の分裂と関連づけられ、配位子の $p\pi$ から Co(III) の $d\sigma$ への電荷移動吸収帯であるとする説によってうまく解釈できた。同じ観点に立って、 $\text{trans-}[\text{Co}(\text{N}\sim\text{N})_2(\text{X})_2]^+$ ($\text{X}=\text{N}_3^-$, NCS^- , NO_2^-) が対応するcis体に比べて特殊吸収帯が低波数側にシフトし、高波数側の巾が広いことは、低波数側および高波数側両分裂成分がそれぞれ電気双極子許容および禁制であることで説明できた。また高波数成分に対応するCDバンドの強度が強いことは、その磁気双極子許容性で解釈できた。さらに水

溶液の方がメタノール溶液よりも特殊吸収帯が高波数側にシフトすることも同じ帰属から解釈できた。

4) $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{X})(\text{Y})]^{n+}$ 型錯体について、第I吸収帯領域のCDの $\text{C}_{2v}-\text{C}_2-\text{D}_2$ 相関による系統的解析から各光学異性体の絶対配置を帰属し、それに基づいて絶対配置と特殊吸収帯領域のCDパターンの相関を調べた結果、ジアシドとモノアシド錯体について明白な規則性が見出された。混合錯体についても特殊吸収帯(第1の強い吸収帯)および第2の強い吸収帯の領域のCDパターンと絶対配置の間に大まかな規則性が見られた。

5) $\text{trans-}[\text{Co}(\ell\text{-chn})_2(\text{X})(\text{Y})]^{n+}$ 型錯体について、第I吸収帯領域のCDを D_{4h} 近似で解析し、そのCD符号とchelate conformation λ (R, R configuration)の間の規則性を見出すとともに第1および第2の強い吸収帯に対応するCDバンドのパターンとの相関についても2,3の大まかな規則性が見られた。

6) 興味あることにcis系列と対照的にtrans系列では、混合錯体 $[\text{Co}(\text{N}\sim\text{N})_2(\text{X})(\text{X}')]^{n+}$ の特殊な吸収帯は2つのジアシド錯体のその平均と大きく異なることが見られた。

論文の審査結果の要旨

擬ハゲロン化物イオンに属するアジ化物イオン(N_3^-)、およびチオシアン酸イオン(NCS^-)を配位した金属錯体は、近紫外部領域にいわゆる“特殊吸収帯”を有するが、この吸収帯はハロゲノ錯体の場合の典型的荷電移動吸収帯とはかなり性格が異なり、帰属については従来未確定であった。山崎君の論文は円偏光二色性(CD)スペクトルを利用することにより、この問題を解決し、併せて各種擬ハロゲノ錯体の立体化学的知見を得ることを目的としたものである。

用いられた錯体は $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{X})(\text{Y})]^{n+}$ 系および $\text{trans-}[\text{Co}(\ell\text{-chn})_2(\text{X})(\text{Y})]^{n+}$ 系に属する約20種のCo(III)錯体である。ここでenはエチレンジアミン、 $\ell\text{-chn}$ は($\rightarrow$)_{SBS}-トランス-1,2-ジアミノシクロヘキサンであり、X, Yは N_3^- , NCS^- , NO_2^- , NH_3 等の単座配位子である。これらの錯体中には今回の研究によりはじめて合成され、または光学分割されたものが多数含まれている。これら錯体につき可視部から紫外部にわたるCDスペクトルが測定され、吸収スペクトルとの比較検討により、つぎのことが結論された。すなわち、特殊吸収帯の領域には、錯体の対称性に対応して1つまたは2つのCD帯が見られるが、それらの符号と強度の規則性は、特殊吸収帯を擬ハロゲノ配位子の配位原子の $p\pi$ オービタルから中心金属原子の $d\sigma$ オービタルへの荷電移動吸収帯であるとする説とよく合致する。なお、これら錯体の絶対配置とCD帯の符号の間にも明瞭な規則性の存在することが示された。

以上、本論文は擬ハロゲノ錯体の特殊吸収帯の性格を明らかにするとともに、種々の配位立体化学的知見を得たものであって、錯体化学に寄与する所があり、理学博士の学位論文として十分な価値があるものと認められる。