



Title	ヌジヨールマル法による金属錯体の固体CDスペクトル 一定量化法とその応用
Author(s)	谷口, 穰
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32620
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)	谷 口 穰
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 4 8 6 5 号
学位授与の日付	昭 和 55 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	ヌジョールマル法による金属錯体の固体 CD スペクトル ——定量化法とその応用
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 新村 陽一 (副査) 教 授 京極 好正 教 授 池田 重良

論 文 内 容 の 要 旨

光学活性な金属錯体の立体化学を研究するうえで、固体での円偏光二色性 (CD) を測定することが望まれている。我々はヌジョールマル法で観測される CD に対し、その定量化法を研究し、コバルト (Ⅲ) 錯体の固体 CD スペクトルについて、測定結果を報告した。

ヌジョールマルに対する CD 測定では散乱光が著しく存在する。単一散乱の場合について考察し、観測 CD において散乱光の影響が無視できないことを示した。また、実際の測定試料中では多重散乱が起こっていると考えられるが、この場合の偏光強度の伝播について、ストークスペクトルを用いて考察した。

ヌジョールマル中を伝播する光に対し、Kubelka-Munk のモデルを適用し、このモデルに従う透過光の情報を得るために、オパールガラス板の使用が有効であることを示した。

次に我々の方法の概要を述べる。通常の Grosjean-Legrand CD 機器により見かけの楕円率を、また吸光度計により自然光に対する透過率をオパールガラス板を用いて測定し、左、右円偏光入射に対する透過率を求めることができる。これら 2 つの透過率の値を Kubelka-Munk 式に従って解析し、左、右円偏光に対する吸光係数の差 (CD) を算出する。次に溶液における吸光係数との比較によりモル CD を求める。このようにして求めた CD 強度の再現性は平均値 $\pm 5\%$ であった。ヌジョールマルにおける固体の粒度、形状のばらつきを考えれば、再現性は良いと言える。

次にコバルト (Ⅲ) 錯体に対し適用した例を示す。 $(+)-[\text{Co}(\text{en})_3]\text{X}_3$ の固体 CD スペクトルは、溶液の CD に対して観測されているイオン対効果による CD 変化と類似の変化を示す。また、その変化の程度は対イオンの種類によって異なる。シス- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{a})_2]\text{X}$ 型錯体の固体 CD スペクトルは、

さらに対イオンによる影響が大きく、CDスペクトルの形は著しく変化する。結晶構造と比較考察した結果、このCD変化はエチレンジアミン環の配座変化によって起こるものと考えられる。アミノ酸が単座で配位した錯体において、その不整炭素原子により、d-d吸収帯に弱いCDが観測され、隣接効果と呼ばれる。溶液とは異なり、固体では不整炭素原子の位置が固定されるためCD強度の増大が予想され、このことが測定により確認された。また、誘起CDに対しても、固体においてCD強度の増大が予想されるが、このことについても確認された。

以上、我々の方法は対イオンによるCDスペクトルの変化を研究するうえで、特に有用な方法であると思われる。

論文の審査結果の要旨

金属錯体の固体におけるCD（円偏光二色性）スペクトルの測定は従来単結晶またはKBr錠について行なわれているが、測定法上の制約や特に後者では試料の化学変化を伴う場合が多くて、充分満足すべきものではない。谷口君の論文はこの難点を克服するためにヌジョールマル試料につき定量的CDスペクトルを得ることを目標とし、これを達成したものである。

測定は金属錯塩のヌジョールマルの後方にオパールガラスを置いてGrosjean-Legrand法で見かけのCDを測定し、併せて同じ試料につきオパールガラス法による透過率測定を行ない、両者のデータからKubelka-Munkの式を用いて目的とするCDスペクトルを計算している。この方法により種々のCo(Ⅲ)錯体につき、溶液のCDスペクトルと直接比較し得る固体CDスペクトルが測定され、たとえば次の様な結果が得られた。

- (1) $\Lambda(+)_589 - [\text{Co}(\text{en})_3]\text{X}_3$ の固体CD（第一吸収帯領域）は外圏イオン X^- の影響を大きく受け、そのため固体CDスペクトルでは水溶液のそれに比しE成分の強度を減じ A_2 成分の強度を増大する。
- (2) 固体CDスペクトルは $[\text{CoX}_2(\text{en})_2]\text{Y}$ のcis錯体($\text{X}=\text{Cl}^-$, NO_2^- , CN^-)ではenキレート環の1el構造かob構造かを敏感に反映し、構造推定に役立つ。
- (3) 固体におけるアキラルな錯陽イオンに対する外圏キラル陰イオンの影響はかなり強い誘起CDを引起す。このように従来の測定法では得られない重要な立体化学的知見が得られ、ヌジョールマル法の有用性が示された。

以上谷口君の研究は、錯体化学に特に有用と考えられる一つの新しい測定法を確立したものであって、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充分価値あるものと認められる。