

Title	テルル酸イオンとコバルト（Ⅲ）ジアミン錯体の多核縮合体の合成と円偏光二色性
Author(s)	細川, 豊
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32628
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

氏名・(本籍)	細 川 豊
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 47 2 5 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 9 月 29 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	テルル酸イオンとコバルト(Ⅲ)ジアミン錯体の多核縮合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 河合 七雄 教授 池田 重良

論 文 内 容 の 要 旨

本研究の目的は、コバルト(Ⅲ)キレート錯体と縮合酸イオンの混成した多核縮合体を系統的に合成することです。我々は、「単核酸素酸のコバルト(Ⅲ)キレート錯体への配位と、その配位した酸素酸イオン部分の脱水縮合」から成る合成過程を考え、酸素酸としてオルテルル酸 $\text{Te}(\text{OH})_6$ (これはコバルト(Ⅲ)に配位するし、それ自身水溶液中で縮合しやすい)を用い、14種の新しい多核錯体を合成し、その大部分の錯体の光学またはジアステレオ異性体を分割した。単離した錯体を次に示す。

(Ⅰ) $[\text{Co}(\text{TeO}_6\text{H}_4)(\text{diamine})_2]^+(\text{diamine}=\text{エチレンジアミン(en)及び(R)-(-)-1,2-プロピレンジアミン(l-pn)})$, $[\text{Co}(\text{diamine})_2(\text{Te}_2\text{O}_{10}\text{H}_4)\text{Co}(\text{diamine})_2]^{2+}(\text{diamine}=\text{en及び(R,R)-(-)-トランス-1,2-シクロヘキサンジアミン(l-chxn)})$, そして $[\{\text{Co}(\text{en})_2\}_2(\text{Te}_2\text{O}_{10})\{\text{Co}(\text{en})_2\}_2]^{4+}$ 関連する錯体として、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{Te}_2\text{O}_{10}\text{H}_4)\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ と、 $\text{mer}-[\{\text{Co}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})\}(\text{Te}_2\text{O}_{10}\text{H}_4)\{\text{Co}(\text{dien})(\text{H}_2\text{O})\}]^{2+}$ 。

(Ⅱ) $[\{\text{Co}(\text{TeO}_6\text{H}_4)(\text{diamine})\}(\text{TeO}_6)\{\text{Co}(\text{TeO}_6\text{H}_4)(\text{diamine})\}]^{4-}(\text{diamine}=\text{en及びl-pn})$ と $[\{\text{Co}(\text{TeO}_6\text{H}_4)(\text{diamine})\}(\text{Te}_2\text{O}_{10})\{\text{Co}(\text{TeO}_6\text{H}_4)(\text{diamine})\}]^{6-}(\text{diamine}=\text{en, l-pn, l-chxn})$ 。

(Ⅲ) $(\text{Co}_4\text{Te}_3\text{O}_{18}(\text{en})_3)^{6-}$, $[\text{Co}_4\text{I}_3\text{O}_{18}(\text{en})_3]^{3-}$ 及び関連する錯体 $[\text{Co}(\text{TeO}_6\text{H}_4)_3]^{3-}$ 。

これらの多核錯体の吸収及び円偏光二色性スペクトルの考察より、(イ)オルテルル酸イオンは炭酸イオンと類似の挙動を示し、分光化学系列で炭酸イオンの次に位置する。(ロ)コバルト(Ⅲ)に結合するテルル酸イオンが増えるにつれて、テルル酸イオンからコバルト(Ⅲ)への電荷移動吸収帯は長波長側にシフトする。(ハ)カイラルな錯体、 $[\text{Co}(\text{TeO}_6\text{H}_4)(\text{l-pn})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{l-chxn})_2(\text{Te}_2\text{O}_{10}\text{H}_4)\text{Co}(\text{l-chxn})_2]^{2+}$, $[\{\text{Co}(\text{TeO}_6\text{H}_4)(\text{l-pn})\}(\text{Te}_2\text{O}_{10})\{\text{Co}(\text{TeO}_6\text{H}_4)(\text{l-pn})\}]^{6-}$ では、不斉炭素による隣接 CD 効果は、コ

バルト(Ⅲ)やテルル(VI)のまわりのカイラル配置にもとづく配置CD効果と分離できる(加成則)ことが明らかになった。また、合成過程、元素分析、吸収、CD及び ^{13}C -NMRスペクトル、さらに中心原子間(テルル(VI)やコバルト(Ⅲ))の静電的反発の考慮から、4, 5, 及び6核錯体 $[\text{Co}(\text{diamine})_2(\text{Te}_2\text{O}_{10}\text{H}_4)\text{Co}(\text{diamine})_2]^{2+}$, $[\{\text{Co}(\text{TeO}_6\text{H}_4)(\text{diamine})\}(\text{TeO}_6)\{\text{Co}(\text{TeO}_6\text{H}_4)(\text{diamine})\}]^{4-}$, $[\{\text{Co}(\text{TeO}_6\text{H}_4)(\text{diamine})\}(\text{Te}_2\text{O}_{10})\{\text{Co}(\text{TeO}_6\text{H}_4)(\text{diamine})\}]^{6-}$ は、それぞれ鎖状構造、そして7核錯体 $[\text{Co}_4\text{Te}_3\text{O}_{18}(\text{en})_3]^{6-}$ は、 $[\text{TeMo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ と類似の構造をもつと結論した。以上のことより、上述した新しい合成過程は、多核縮合体の合成に有効なものである。

論文の審査結果の要旨

ヘテロポリ酸の化学と金属キレート化学の中間領域には、有用かつ興味ある無機化学の研究分野が期待されるにもかかわらず、その分野に属する化合物すなわちヘテロポリ酸・金属キレート混成体の合成法がほとんど知られていないため、全く未開拓のまま残されている。本研究はこのような混成体の合成につき、はじめてある程度の成功をおさめたものである。

まずオルトテルル酸を2座配位した2核のCo(Ⅲ)ジアミン錯体を合成し、その配位子部分の縮合により4核ならびに6核の錯体を得るなどの方法により、約20種の2~8核のテルル酸・コバルト(Ⅲ)ジアミン混成錯体を合成した。

混成錯体の多くのは光学分割され、またジアミンとして光学活性プロピレンジアミン、*trans*-1,2-シクロヘキサレンジアミンを含む場合には、数種のジアステレオマーがクロマトグラフィーにより分離された。これら錯体の円偏光二色性スペクトルから構造の手掛りが得られ、これに加えて縮合体における中心金属原子間の反発の考察等から、構造の推定が行われた。多くの錯体ではCo(Ⅲ)八面体とTe(VI)八面体は稜を共有して鎖状に縮合することが確かめられた。

以上、本研究は一群の新しいタイプの錯体を合成することにより、多核錯体の化学に寄与する所が大であり、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。