

Title	光学活性トリス（エチレンジアミン）コバルト（III）イオンを含む系の溶解度状態図
Author(s)	冬廣, 明
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33354
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)	冬 廣 萌
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 5 7 3 3 号
学位授与の日付	昭 和 57 年 6 月 16 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	光学活性トリス(エチレンジアミン)コバルト(Ⅲ)イオンを含む系の溶解度状態図
論文審査委員	(主査) 教授 新村 陽一 (副査) 教授 池田 重良 教授 菅 宏

論 文 内 容 の 要 旨

[Co(en)₃]³⁺の光学分割は、たとえばΛ-[Co(en)₃]Br·(d-H₂tart)·5H₂Oという複塩のジアステレオマーが析出することによって成功する(d-H₂tart²⁻=(R, R)-C₄H₄O₆²⁻)。しかしこの理由を溶解度から説明しようとするとき事情は複雑である。なぜなら系には少なくともΛ-およびΔ-[Co(en)₃]³⁺, Br⁻, d-H₂tart²⁻, および水からなる4成分を含むからである。そこで[Co(en)₃]³⁺の分割の様子を見るため、以下の4成分系溶解度等温状態図を25℃で測定した。

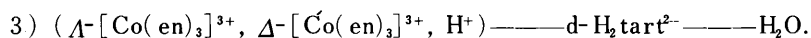
1) (Λ-[Co(en)₃]³⁺, Δ-[Co(en)₃]³⁺)——(Br⁻, d-H₂tart²⁻)——H₂O.

この系ではΛ-[Co(en)₃]Br(d-H₂tart)·5H₂Oの相が、この4成分系状態図のどのような空間的位置を占め、そして光学分割がどうして成功するか注目した。その結果Λ-[Co(en)₃]Br(d-H₂tart)·5H₂Oの相の領域がかなり大きく広がっており、完全分割が達成されていることを確認した。ところが新たな化合物Λ-[Co(en)₃]_{0.48}·Δ-[Co(en)₃]_{0.52}·(d-H₂tart)_{1.5}·5H₂Oの存在が、光学分割のじやまをしていることがわかった。

2) (Λ-[Co(en)₃]³⁺, Δ-[Co(en)₃]³⁺)——(I⁻, d-H₂tart²⁻)——H₂O.

Br⁻の代りにI⁻を含むこの系は、実際の分割に利用されることもなく、Λ-[Co(en)₃]I(d-H₂tart)·nH₂Oという複塩が存在するかどうか、存在すれば相図でどれだけの空間を占め、分割への応用はどうか、またCl⁻やBr⁻の系でゼラチン状になった領域がI⁻の系ではどうなるか、等の興味もたれた。測定の結果、目的である複塩のジアステレオマーΛ-[Co(en)₃]I(d-H₂tart)·2H₂Oは存在するものの、系に存在する他の塩の溶解度との関係により、光学分割は成功するがその収率は低いことがわかった。またBr⁻の系でゼラチン状になった部分に相当する所にΔ-[Co(en)₃]I(d-H₂tart)·nH₂Oの固

相があらわれることがわかった。



$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の光学分割に有用なジアステレオマーとして $\Lambda\text{-H}[\text{Co}(\text{en})_3](\text{d-H}_2\text{tart})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ という塩も知られている。この塩の生成を説明するには標記の4成分系を測定すればよいが、 Br^- や I^- の系と比較する意味で、この系の $\text{C}_{41+} \leq \text{C}_{\alpha\text{-H}_2\text{tart}^{2-}}$ の部分すなわち $(\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}, \Delta\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}) \text{---} (\text{d-H}_3\text{tart}^-, \text{d-H}_2\text{tart}^{2-}) \text{---} \text{H}_2\text{O}$ を測定した。その結果目的のジアステレオマー $\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3] \text{X}^-(\text{d-H}_2\text{tart}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{X}^- = \text{d-H}_3\text{tart}^-$ は $\text{X}^- = \text{Br}^-$ および I^- の場合と比較して溶解度がかなり小さく、新たな3成分系 $\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3](\text{d-H}_3\text{tart})(\text{d-H}_2\text{tart}) \text{---} \Delta\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3](\text{d-H}_3\text{tart})(\text{d-H}_2\text{tart}) \text{---} \text{H}_2\text{O}$ も測定することができた。3)の4成分系の光学分割のようすは、この3成分系によって代表されていることがわかった。

4) 分割に関する相図のモデル。

以上の結果より、3成分系および互変二対塩の4成分系に関する光学分割の相図のモデルがいくつか考えられた。それらは光学分割の様子を知る上で基本となるものである。

論文の審査結果の要旨

トリス(エチレンジアミン)コバルト(Ⅲ)錯イオンすなわち $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の酒石酸($\text{d-C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)による光学分割は、沈殿する難溶性ジアステレオマー $\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3] \text{Br}(\text{d-C}_4\text{H}_6\text{O}_6) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ が分割剤以外の外圏イオン(この場合 Br^-)を含むことによって成功するものであるとともに、母液にはゼラチン状易溶性ジアステレオマーを未析出のまま残すという特別な例に属する。冬広君の論文は溶解度状態図測定によってこの光学分割の成功する原因を解明するところから始まる。溶解度状態図の測定は主として $(\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}, \Delta\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}) \text{---} (\text{X}^-, \text{d-C}_4\text{H}_6\text{O}_6^{2-}) \text{---} \text{H}_2\text{O}$ の4成分系、すなわち互変二対塩を成す系について行なわれた。ここで X^- は Br^- , I^- , または $\text{d-C}_4\text{H}_6\text{O}_6^-$ である。その結果、 Br^- は上述の実用系で実際に大きな役割を果たしていることが明らかになるとともに、現行の分割法にはいくらか改良すべき点のあることが明らかにされた。さらに $\text{X}^- = \text{d-C}_4\text{H}_6\text{O}_6^-$ の系では、新たに実用可能で、しかも収率の高い3成分系 $[\text{Co}(\text{en})_3] \text{H}(\text{d-C}_4\text{H}_6\text{O}_6)_2(\Delta, \Lambda) \text{---} \text{H}_2\text{O}$ の存在することが発見された。

以上、冬広君の研究は、ジアステレオマー析出による光学分割の機構を、多成分系溶解度状態図の観点からはじめて実験的に解明したものであって、光学活性金属錯体の化学に寄与する所が大きく、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。