



| | |
|--------------|---|
| Title | コバルト（Ⅲ）錯体の幾何異性体の骨格振動領域におけるラマンスペクトル |
| Author(s) | 金森, 寛 |
| Citation | 大阪大学, 1982, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/33423 |
| 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。 |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

| | |
|---------|---|
| 氏名・(本籍) | 釜 森 寛 |
| 学位の種類 | 理 学 博 士 |
| 学位記番号 | 第 5 7 9 3 号 |
| 学位授与の日付 | 昭和 57 年 9 月 30 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 5 条第 2 項該当 |
| 学位論文題目 | コバルト(Ⅲ)錯体の幾何異性体の骨格振動領域における ラマンスペクトル |
| 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

本論文は基本的なコバルト(Ⅲ)錯体の振動スペクトルに関するもので、次の2つの主題から構成されている。

(1)コバルト(Ⅲ)錯体の骨格振動の帰属

(2)コバルト(Ⅲ)錯体の骨格振動領域のラマンスペクトルによる幾何異性体の判別

コバルト(Ⅲ)錯体の振動スペクトルの研究において、配位子内振動に関する帰属はほぼ確立されているが、錯体の対称性や配位結合の性質が直接反映される骨格振動の帰属は、基本的な錯体についてさえ、今だ不明確な点が多く残されている。その理由の1つとして、今までの研究の多くは、主として赤外線吸収スペクトルのみによって行なわれてきており、ラマンスペクトルを並用した詳細な研究が比較的少ないことがあげられる。そこで著者は、基本的なコバルト(Ⅲ)錯体として、次の4つの系列をとり上げ、赤外線吸収及びラマンスペクトルを測定し、骨格振動の帰属を明確にすることにした。

(a) ニトロアンミン系列

(b) シアノアンミン系列

(c) ハロゲノアンミン系列

(d) トリス(ジアミン)系列

以上の研究から錯体の対称性が骨格振動に顕著に反映されることがわかった。そこで著者は骨格振動領域のラマンスペクトルにより極めて簡便に、かつ明確に錯体の幾何構造の判別ができる可能性があると予測し、判別基準を確立することにした。

(a) $[\text{Co ab}(\text{NH}_3)_4]$ 型錯体

この型の錯体は Co-NH_3 伸縮振動領域のラマン及び赤外線吸収スペクトルに基づいて、幾何異性体の判別が可能であることがわかった。すなわちトランス錯体のラマンスペクトルは 480 cm^{-1} 付近に2本の $\nu(\text{Co-NH}_3)$ に帰属されるバンドを持ち、一般に赤外線吸収スペクトルとの間に、相互禁制則が成立している。一方シス錯体では、一般に赤外線吸収、ラマンスペクトルの双方に3~4本のバンドが見られ、両スペクトルのバンド間に多くの振動数の一致が見られる。

(b) $[\text{Co ab}(\text{en})_2]$ 型錯体

この系列の錯体は N-Co-N 変角振動、 $\delta(\text{cycle})$ に帰属されるラマンバンドの強度により、シス・トランスの判別が可能であることがわかった。すなわち、トランス錯体の $\delta(\text{cycle})$ は非常に強いラマンバンドとしてあらわれ、一方シス錯体では、弱く巾の広いバンドとしてしかあらわれない。

(c) $[\text{Co ab}(\text{tn})_2]$ 型錯体

この系列の錯体は、 C-C-N 変角振動、 Co-N 伸縮に帰属されるラマン及び赤外バンドの本数及び対応関係を調べることにより、幾何異性体の判別が可能であることがわかった。

(d) $[\text{Co a}_2(\text{NH}_3)_2(\text{diamine})]$ 型錯体

この型の錯体の異性体は、 Co-N 伸縮振動に帰属されるラマンバンドの偏光解消度を調べることにより判別できることがわかった。

論文の審査結果の要旨

本論文はラマン及び赤外スペクトルから金属錯体の主としてシス・トランスの幾何異性体を実験的に判別する方法を確立する目的で行われたものである。もちろん従来もこのような研究はあったけれども、これまで主に配位子部分に関する振動領域が対象とされており、またラマンスペクトルの測定が不十分であったために、判定法としては例外が多く、不完全なものであった。今回、金森君はラマンスペクトルに重点を置き、また金属と配位原子から成る錯体の骨格部分に関する振動領域を特に詳細に扱い、ニトロ・アンミン系列、シアノ・アンミン系列などの一連の系列を成すコバルト(III)錯体のスペクトルの系統的な解析を行った。その結果、骨格振動領域のバンドの帰属が確立され、幾何異性体を実際に容易に判別し得る判別基準が見出された。テトラアンミン系列、ビス(エチレンジアミン)系列、ビス(トリメチレンジアミン)系列などでこれまで構造の不明であったものや、誤って構造の帰属されていたものについて、今回はじめて正しい幾何構造の判明した例も数例含まれており、さらに新しい錯体も種々合成されて幾何構造が決定されている。

以上、本論文は金属錯体の立体化学に寄与するところが多く、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。