



Title	コバルト（Ⅲ）錯体における配位硫黄原子の酸化状態とトランス効果
Author(s)	喜多, 雅一
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34616
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）	喜 多 雅 一
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 6 7 7 4 号
学位授与の日付	昭 和 60 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	コバルト（Ⅲ）錯体における配位硫黄原子の酸化状態とトランス効果
論文審査委員	（主査） 教 授 新村 陽一 （副査） 教 授 池田 重良 教 授 河合 七雄

論 文 内 容 の 要 旨

金属イオンと硫黄原子間の結合は硫黄原子が種々の酸化状態と配位数を持つため、多種多様の型式が知られているが、簡単で典型的な含硫金属錯体を合成するのが困難なために金属—硫黄間の結合についての系統的な研究はほとんどなかった。また金属—硫黄間の結合の基本的性質の一つに配位S原子のトランス位の金属—配位子の結合距離が著しく長くなるというトランス効果（trans influence）がある。特に N_5S 型のコバルト（Ⅲ）錯体の結晶構造の研究から、トランス位のCo—Nとシス位のCo—N結合距離の差すなわちトランス効果の大きさは、 SO_3^- （0.089 Å） $>$ RSO^- （0.072 Å） $>$ RSO_2^- （0.049 Å） $>$ RS^- （0.040 Å） $>$ $S_2O_3^{2-}$ （0.019 Å） $>$ RSR' , $RSSR'$, $RSNH_2$ （ ≈ 0 ）であることが報告されているが、配位硫黄原子が誘起するトランス効果の機構についての研究はない。

本研究では、脂肪族、芳香族、ならびに不飽和の新しい型の配位硫黄原子を含む $[M(S)_x(N)_{6-x}]$ 型（ $x=1, 2, 3, 4, 6$, および $M=Co^{3+}, Rh^{3+}$ ）錯体を新しく合成、光学分割し、その同定と立体化学的および分光化学的な特徴を吸収、 1CD , $MC D$, ^{13}C NMR, XPSスペクトルにより明らかにし、いくつかの錯体についてはX線構造解析を行ない、構造、絶対配置の決定とあわせて、硫黄配位子のトランス効果の大きさを決定した。ここで2—ピリジンチオラトを含む錯体を除いて N_3S_3 型錯体は全てフェイシャルの幾何構造を持つことを明らかにした。またスルフェナト（ RSO^- ）錯体のその連結異性体への光異性化現象を初めて見出した。さらに典型的でかつ簡単な65個の錯体のS— $2p_{3/2}$, Co— $2p_{3/2}$, Rh— $3d_{5/2}$, N— $1s$ の結合エネルギーを測定し、その評価方法を提案して、錯体中の原子の部分電荷の変化から、種々の酸化数を持つ硫黄原子の配位結合の性質と、トランス効果の機構と深く関連していると考えられる傾向を明らかにし、分類した。(i)類はチオラト、スルフェナト、ジチオカルバマト錯体、(ii)

類はスルフィナト、スルフィト錯体で、(i)、(ii)類ともに大きなトランス効果を持つ。(i)類は著しく硫黄からコバルトへ電子が供与されているが、(ii)類では電子供与性は強くない。(iii)類としてチオスルファト、チオエーテル錯体があり、これはトランス効果をほとんど示さない一群である。またシス・トランス幾何異性体間のXPSによる判定法をも明らかにした。これら三群の種々の酸化数を持つ硫黄原子のコバルト(III)錯体について拡張ヒュッケル分子軌道計算を行ない、XPSの結果と実際のトランス効果の大きさを再現する計算結果を得た。XPSによる分類の(i)類では硫黄の3p軌道がトランス位のCo-N結合を弱めるMO (Co-Nにのみ節面をもつMO) で主要な役割を果たし、(ii)類では硫黄の3d軌道がその主要な役割を果たし、(iii)類においてチオエーテル配位子のHOMOの軌道エネルギーが低いいため、チオスルファト錯体ではシス位の結合も弱められるため、小さなトランス効果しか示さないことを明らかにした。またチオラト錯体ではシス (またはファク) 幾何構造がトランス (またはメル) 構造より安定であることを計算から示した。以上のように本研究によって酸化数が-2から+4にわたる配位硫黄原子と Co^{3+} 、 Rh^{3+} イオンとの結合の性質、ならびにトランス効果の機構を明らかにした。

論文の審査結果の要旨

硫黄配位子はその種類において変化に富み、コバルト(III)錯体において見られる配位硫黄原子の酸化数も-2から+6まで知られており、Co-S結合の性質の種々相は未だ統一的には理解されていない。たとえばCo-S結合のトランス位の結合がシス位の結合よりかなり長くなる場合があり、これは(構造的トランス効果と呼ばれているが、この効果は、ある種の硫黄配位子では顕著であるが、他のある種のものではほとんど認められず、これらのことを支配している機構は判っていない。喜多君の論文は、このトランス効果をXPSの実験結果ならびに拡張ヒュッケルMO法による計算結果と関連させて追求したものである。測定対象としては、多数の新錯体とその異性体を含めて約60種のCo(III)錯体といくつかのRh(III)錯体を取りあげ、 $\text{S}-2p_{3/2}$ 、 $\text{Co}-2p_{3/2}$ 、 $\text{N}-1s$ などのXPS測定から、これら錯体をつぎの3群に分類している。すなわち(1)チオラトおよびスルフェナト錯体のように低酸化数の配位S原子を含み、大きなトランス効果を示す群、(2)スルフィナトおよびスルフィト錯体のように高酸化数の配位S原子を含み、大きなトランス効果を示す群、(3)チオスルファトおよびチオエーテル錯体のようにトランス効果を示さず、配位S原子の酸化数の低い群であり、これらについてのMO計算から(1)の群では硫黄のpオービタルが、また(2)の群では硫黄のdオービタルがトランス効果の原因となっていることを結論している。なお、新錯体の合成、同定や分光学的データについても豊富な知見を得ており、加えて数種の結晶についてX線結晶解析による構造決定を行い、立体化学的考察にも見るべきものが多い。

以上、本論文は錯体化学に寄与する所が多く、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。