【113】

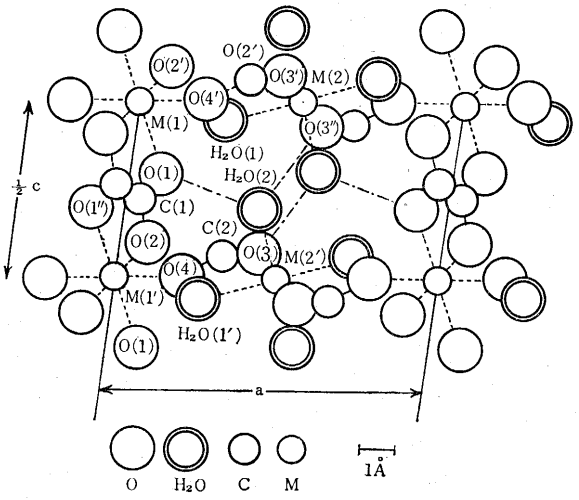
氏　　名	緒　方　敏　子（おがた　とし　こ）
学位の種類	薬　学　博　士
学位記番号	薬　博　第　119　号
学位授与の日付	昭和49年5月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	薬学研究科薬学専攻
学位論文題目	**二価遷移金属ギ酸塩二水和物における混晶の構造論的研究**
論文調査委員	（主査）教授 大崎健次　教授 中垣正幸　教授 宇野豊三

論文内容の要旨

一連の遷移金属イオンが配位子と結合する際の性質の差は，種々の方法で論じられてきた。しかし，その本質についてはいまだ未解決の点も多く，又，金属イオンの生体に対する高度な選択的作用を解明する上でも，その点についての発展が望まれる。

著者は，ギ酸塩二水和物の結晶が，かなりの種類の金属イオンについて，その構造が同形であり，二種の金属イオン site をもつ，ということに着目して，ギ酸塩二水和物の混晶の構造を研究し，金属イオンの性質の差が構造に，特に site 占有にどのようにあらわれるかを検討した。

Mg，Mn，Fe，Co，Ni，Cu，Zn，Cd（いずれも二価）のギ酸塩二水和物 $M(II)(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ の結晶構造は同形で，単斜晶系，空間群 $P2_1/C$ である。下図にその b 軸投影図を Mg 塩の場合を例として示す。



この結晶構造は，(0，0，0) etc，及び ($\frac{1}{2}$，0，$\frac{1}{2}$) etc に等価でない二種類の金属イオンsite (M_1 site, M_2 site) をもつ。M_1 site は6コのギ酸からの酸素6コに囲まれ，M_2 site は2コのギ酸からの酸素2コと4コの水分子の酸素によって囲まれている。

以上のような結晶構造の特徴は，上記金属イオンの中の二種を含むギ酸塩二水和物の混晶をつくった時，その金属イオンの性質によって，二種の site が選択的に占められる可能性を暗示している。

そこで，まず，Cu-Zn，Cu-Ni，Cu-Mn 系に

ついて，金属イオンが種々の割合にまざった混晶を作成し，それらの混晶のX線粉末回折図から格子定数を求めた。格子定数は組成に対して異常な変化を示した。すなわち，混晶の一方の成分の格子定数から他方の成分のものに向けて一様に変化するのではなく，軸長 a については，中間の組成付近で両成分のもののどちらよりも大きくなり，成分純粋塩に近づくにつれて，純粋塩の a の値に向けて小さくなっている。軸長 c については，中間組成付近で小さくなっている。このような現象は，もし混晶の構造が，それぞれの純粋塩の加重平均的なものなら起らないはずであり，なんらかの構造変化を暗示している。

構造変化としてまず考えられることは，金属イオンの site 選択であるが，金属イオンが両 site にどのように分布するかを赤外吸収スペクトルを用いて検討した。混晶中の水に配位された金属イオン—M_2 site の金属イオン—の割合を，混晶の赤外吸収スペクトルにあらわれる二種の金属イオンに配位した水の wagging の二つの吸収の比を検量線と比較することによって求めた。その結果は，100 %の site 選択性はないが，混晶中の二種の金属イオンの組成比に対し，M_2 site を占める二種の金属イオンの組成比は，Cu イオンより Zn，Ni，Mn イオンの方が多いことを示した。

次に，赤外吸収スペクトルからの site 選択性についての結論と，格子定数の組成に対する異常な変化との関連を明らかにするため，Cu イオンと Zn イオンの混合比1：1の単結晶を作成し，単結晶構造解析を行った。解析された混晶の構造は，予想されるように純粋ギ酸塩二水和物の構造に非常によく似たものであるが，Cu 塩の構造と比較して，わずかな，しかし興味ある変化を示した。すなわち，M_1 site における Cu イオンのまわりに配位した酸素原子のつくる伸びた八面体の長軸が，図の M_1—O_1 から M_1—O_4 に変化している。この結果から導かれる仮説—M_1 site にある Cu イオンの配位八面体の長軸は，隣接する M_2 site が他のイオンで占められるにつれて，上述した方向に変化する—と赤外吸収スペクトルから求めた占有率は，格子定数の変化をうまく説明した。

以上のような混晶の構造に導く因子を検討した。混晶における Cu イオンの配位八面体の長軸の方向が変化した結果，Cu イオンとギ酸イオンからなる sheet の構造が，ギ酸銅四水和物 $Cu(HCOO)_2 \cdot 4H_2O$ の結晶構造にみられる sheet と同タイプのものになっていることを見出し，R. L. Martin ら及び M. Inoue らによって提出された，このギ酸銅四水和物の sheet に存在する Cu-Cu 間の強い superexchange 相互作用のメカニズムを参考にして，この sheet は Cu-O 間の二重結合性に基づく共鳴によって安定化され，このことが Cu イオンの site 選択性と配位八面体の向きの変化の原因になっていると推論した。以上のようなことがなぜ Cu イオンについて起こるかを検討し，Cu イオンの d-e_g 軌道に存在する電子数が奇数個であることが原因であると推論した。

そこで，同じく d-e_g 軌道に奇数個の電子が入っている二価クロム Cr^{++} に着目し，Cr-Zn ギ酸塩二水和物混晶の単結晶構造解析を行い，Cr イオンの site 選択性，配位八面体の方向，共に Cu-Zn の混晶の場合に非常によく似ていることを確認した。

さらに，赤色立方形ギ酸クロムの結晶構造が copper alkanoate の多くにみられる binuclear 構造であることを見出し，この binuclear タイプの構造と上に議論したギ酸銅四水塩の sheet 構造との相関関係を指摘した。

論文審査の結果の要旨

生体系には種々の金属元素が含まれ，微量ながら重要な役割を演じていることは古くから知られていた。二価遷移金属についても，近年これらとアミノ酸，オリゴペプチド，核酸構成物質との結合が種々の研究方法によって確認せられ，これらの無機化学的にはよく似たイオンが，その性質における僅かの差をもとに，生体系では高度に選択的に利用せられていることが次第に明らかになりつつある。

本論文は，二価遷移金属ギ酸塩二水和物の結晶が配位状況の異なる二種の金属イオン site を含む点に着目し，この系列における混晶においては異種の金属イオンがこれら二種の site にどのように選択的に分布するかを調べることによって，上記の問題に関するモデル的研究をおこなったものである。

著者は，Cu—Zn，Cu—Ni，Cu—Mn の3つの系を研究対象とし，これらのギ酸塩二水和物結晶について，粉末X線回析，赤外吸収，単結晶による構造解析などの手法を適用して研究を進めた結果，すべての場合に Cu イオンは水分子の配位しない site のほうを選択的に占めることを結論し，その原因が e_g 軌道に奇数ケの3d 電子をもつ Cu イオンの磁気的特性およびこのイオンの配位八面体の特徴的なひずみにあると推論した。

以上の研究は，化学的に類似した二価遷移金属に対する生体系の選択的利用の機構についてのモデル研究における一つの行き方を示したものであって，無機薬化学の研究に寄与するところが大と考えられる。

よって，本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認める。