氏　　名　植木正二（うえき しょうじ）
学位(専攻分野)　博士（人間・環境学）
学位記番号　人博第164号
学位授与の日付　平成14年5月23日
学位授与の要件　学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻　人間・環境学研究科人間・環境学専攻
学位論文題目　多電子系遷移金属錯体における電子状態と配位結合に関する研究

論文調査委員　（主査）教授 山内　淳　教授 堀　智孝　助教授 馬場正昭

論文内容の要旨

本研究は多電子系遷移金属錯体の電子状態と配位結合に関する研究である。遷移金属錯体において，不対電子を1個有する系の電子状態を考察することは比較的容易である。それは，基底状態と励起状態とのエネルギー差が基底状態の不対電子軌道と励起状態の不対電子軌道のエネルギー差そのものとなるからである。不対電子を2個以上有する系では，不対電子間に相互作用が働くため，事情はそれほど簡単ではない。本研究では，3個の不対電子を有するクロム三価（Cr(Ⅲ)）イオンを取り上げて，実験および理論的に詳細な解析を行い，有益な知見を得ている。本研究での研究対象であるクロム元素は1797年に発見された比較的新しい元素であり，それを含む鉱石はさまざまな色を呈する。元素の名前 chromium は色を表すギリシャ語の chroma に由来する。クロムイオンは多くの宝石の発色源となっており，その電子状態が周囲の分子環境によって激変すると考えられている。申請者は，六配位八面体構造をとる三価のクロム錯体において，分子環境を周到に変化させた試料を合成し，スピン量子数 S=3/2 の $3d^3$ 電子状態を研究している。また，その解析に基づいて三価クロムの配位結合について考察を行った。

学位申請論文は序論および第1章から第3章で構成されている。

序論では，遷移金属イオンの化学（錯体化学）の発展を述べ，近年不斉合成を可能にした有機金属触媒にもふれている。また，遷移金属イオンが生命活動に不可欠な役割を担っていることを指摘し，さまざまな側面を有する金属錯体研究の意義を強調している。

第1章は遷移金属錯体とその電子状態についてまとめている。電子状態の取り扱いについては，代表的な結晶場理論と配位子場理論を簡潔に述べ，それぞれの特徴をまとめた。その上に立って，申請者は近年発展した角重なりモデルでの解釈が有効との考えを示し，実験データの解析に用いている。角重なりモデルでは，結晶場理論のように，d 軌道の分裂が配位子から生じる電場の作用によるのではなく，最初から配位結合によって分裂が起こっているとしており，より化学的イメージに沿う。そのような概念の下で分子軌道法の枠組みから構築されたもので，本研究の解析・議論に用いられた。またこの章では，遷移金属錯体のうちクロム三価のイオンに注目する理由およびその電子状態の特徴をまとめた。

第2章でクロム三価錯体のゼロ磁場分裂定数と分子環境について論じている。試料として tetragonal 対称を持つ *trans*-$[Cr(Ⅲ)(cyclam)X_2]^{n+}$ イオンを研究対象とした。ここで cyclam=1，4，8，11-tetraazacyclotetradecane；X=Cl^-，OH^-，H_2O ある。この系における cyclam 配位子は平面的であり，軸方向（上下）に X のイオンあるいは水分子が配位している。従って，Cr(Ⅲ) はスピン量子数 S=3/2 の高スピン状態をとっている。この状態を特徴づけるのがゼロ磁場分裂定数であり，これが軸方向の X にのみ依存して変化する点が特徴である。まず電子スペクトルから吸収帯の帰属を行った。Tetragonal 対称のクロム三価錯体は d-d 遷移として4個の吸収帯が予想されるが，得られたスペクトルでは，はっきりと区別できる吸収は3個しか認められなかった。そこでガウス関数でのフィッテングを行い，95%の信頼度で4個の吸収帯を分離・同定した。次に角重なりモデルによる計算からほぼ再現される吸収帯を導出し，角重なりモデルで用いられるパラメーターが配

位子（cyclam，OH^-，Cl^-，H_2O）によってどのように変化するかを明らかにした。EPR スペクトルの解析からはゼロ磁場分裂定数のみならず全てのスピンハミルトニアンパラメーターを決定することが可能であった。特に，ゼロ磁場分裂定数については電子スペクトルから決定された励起状態をふくめた理論考察を用い，軸配位子の寄与を明らかにした。

第3章では，パルス・エコー EPR 法と ESEEM 分光法の結果に基づいた議論を展開している。その主たる目的は配位子 cyclam の4個の ^{14}N に関する知見から三価クロムイオンの電子状態と配位結合を解明しようとするものである。高スピン状態のパルス EPR 実験は一般的に極めて困難であり，その点からも貴重なデータとなっている。さらに N 原子と Cr(Ⅲ) との配位結合をより詳しく調べるため，試料として6個のアンモニア分子（NH_3）が配位した $[Cr(Ⅲ)(NH_3)_6](NO_3)_3$ を取り上げ，詳細な検討を行った。^{14}N は核スピン I=1 であるので核四極子相互作用が生じる。ESEEM スペクトルにこの影響が現れることを巧みに利用している。これらの実験に基づく ^{14}N 核の等方的結合定数を 3.3MHz と決定し，N 原子上の電子スピン密度は0.025，すなわち2.5%の不対電子がひとつの配位子 N 原子上に存在することを定量的に明らかにした。このことは Cr-N 配位結合の性格を定量的に評価したことを意味する。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

申請者が研究した遷移金属錯体の研究は19世紀末 A. Werner によって始まった錯塩化学に源流をたどることができるが，近年の分光科学実験の発展とあいまって多岐にわたる科学分野で注目を集めている。化学分野では工業的応用や化学反応における触媒としても重要な研究であり，さらに生化学においては酵素の不可欠な役割を担い，生物無機化学としての研究展開も近年著しい。一方，遷移金属錯体は環境化学においても注目される研究対象のひとつである。この研究論文において議論されているのは三価のクロム錯体であるが，遷移金属錯体の電子状態とその化学結合の解明は普遍的な研究課題であることを考慮すると，重要な知見を示唆していると考えられる。

本研究の特徴として，遷移金属錯体のうち多電子系に注目したことならびに配位環境を tetragonal 対称の cyclam 平面配位を固定し，軸方向の配位による摂動を視野にいれて研究していることが上げられる。さらに，本研究は，配位子と金属イオンとの結合を定量的に評価するため，最近の分光学パルス EPR 法を有効に展開しており，新しいアプローチといえよう。$3d^3$ 電子配置の Cr(Ⅲ) 錯体は，その熱力学的安定性と合成された錯体種の豊富さから，多電子系遷移金属錯体の電子状態の分光学的研究におけるモデルとして用いられてきており，ここでの結論は重要な意味をもつことが大いに期待される。$3d^3$ 電子配置の Cr(Ⅲ) 錯体は，不対電子が3個存在する（高スピン状態スピン量子数 S=3/2）ため，スピン間相互作用はかなり複雑である。従って，この系での電子スペクトルや EPR スペクトル解析を容易にするためは，比較的対称性の高い分子が測定対象とされてきた。その代表的なものは tetragonal 対称（点群記号で D_{4h} もしくは C_{4v}）を持つ錯体である。本研究では tetragonal 対称を持つ *trans*-$[Cr(Ⅲ)(cyclam)X_2]^{n+}$ イオンおよび $[Cr(Ⅲ)(NH_3)_6](NO_3)_3$ を研究対象とした。ここで cyclam=1，4，8，11-tetraazacyclotetradecane；X=Cl^-，OH^-，H_2O である。前者では平面配位を固定し，X の影響を調べるという特徴をもち，後者では Cr(Ⅲ) と配位子 NH_3 の窒素との配位結合（正八面体型六配位）に注目する。実験データの理論的解析と得られた知見の意味付けを可能にするための申請者の用意周到な検討・考察が評価される。

軸配位子の影響を検討した *trans*-$[Cr(Ⅲ)(cyclam)X_2]^{n+}$ イオンの溶液については室温での電子スペクトルと液体窒素凍結状態の EPR スペクトルの解析を行っている。後者からは Cr(Ⅲ) イオンのスピンハミルトニアンパラメーターをすべて精度良く決定できたが，ここで注目するのはゼロ磁場分裂定数 D である。その大きさは軸配位子 Cl^-，H_2O，OH^- の順に，0.470，0.468，0.377cm^{-1} と小さくなったことを確認した。ゼロ磁場分裂定数 D は基底状態と励起状態とのスピン・軌道相互作用を考慮して計算できるので，そのため電子スペクトルの解析が必要となる。そこで電子スペクトルの4個の d-d 吸収帯を同定し，ゼロ磁場分裂定数 D を評価したところ，実験値との僅かなずれ ΔD が観測された。このことを説明するため分子軌道に基づく取り扱いを行ったところ，軸配位子に依存する項だけの効果として説明できることを示し，ゼロ磁場分裂定数の観測値と計算値との差の大きさは軸方向の配位結合の共有結合性と関連あることを指摘している。

$[Cr(Ⅲ)(NH_3)_6](NO_3)_3$ を用いたパルス EPR 研究においては，3パルススピンエコーの ESEEM 分光法を適用した。この分光法の適用は遷移金属錯体系では極めて困難であり，特に，多電子系の高スピン系では皆無に等しい。Cr(Ⅲ) に配位した窒素原子の ESEEM を観測できたことにより，問題は ESEEM スペクトル解析が重要となる。申請者は，複雑なスペ

クトルを ^{14}N 核が有する核四極子の影響として理論的考察を行い，加えてその同定を確実にするための実験（ニューテーションスペクトルの観測）を実行して，解析に成功していることは高く評価される。その結果，核四極子パラメーター K =1.2MHz ならびに η=0.4 を得た。さらに，共有結合の目安となる窒素原子の超微細結合定数を 3.3MHz と決定しているが，この値は 1.2G にあたる極めて微小な量であり，遷移金属イオンにおいてはこれまで決定不可能とされてきた程度の大きさの超微細結合定数といえる。この実験解析から Cr(Ⅲ) 上の不対電子は配位子の方に2.5%分布していることを明確に示し，共有結合が関与した配位結合であることを結論付けることが出来る。このように本研究は Cr(Ⅲ)-N の配位結合の共有結合性を定量的に評価するとともに，新しいパルス EPR 分光法の多電子あるいは高スピン遷移金属錯体への展開を可能にならしめたものと高く評価される。

以上のように，本論文は，Cr(Ⅲ) 錯体を例にとり，多電子系で高スピン状態の遷移金属イオンの電子状態の分子環境に対する影響を考察すると共に，遷移金属の配位結合における共有結合性を定量的に評価できることを明らかにしており，人間・環境学研究科人間・環境学専攻分子・生命環境論講座分子環境分野にふさわしい研究と認められる。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また，平成14年 3 月13日，論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果，合格と認めた。