

氏名	宗 像 憲 むな かた めぐむ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 225 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 9 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	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Some New Oxygenated Cobalt Complexes (新コバルト酸素錯体)
論文調査委員	(主 査) 教 授 重 松 恒 信 教 授 藤 永 太 一 郎 教 授 波 多 野 博 行

論 文 内 容 の 要 旨

主論文は酸素分子と可逆的に結合する金属錯体、いわゆる酸素錯体に関する研究で、金属錯体が酸素分子と可逆的に結合するに必要な条件を検討し、新しい酸素錯体を得て、酸素分子と中心金属との可逆的結合機構について考察したものである。

Burk らは1964年にヒスチジンのコバルト錯体が酸素分子と可逆的に結合することを報告しているが、申請者はアミノ酸の中でヒスチジンのコバルト錯体だけが何故に酸素分子と結合するかを検討し、酸素錯体としてヒスチジンのイミダゾール基は必ずしも必要ではなく、これをアミノ基で置換した 2,3 ジアミノプロピオン酸, 2,4 ジアミノブチリル酸, およびオルニチンのコバルト(II)錯体も酸素分子と可逆的に結合することを見出し、これらを中心に多数のコバルト錯体を比較検討している。これら新コバルト・酸素錯体はいずれも反磁性で、しかもヒスチジンのコバルト・酸素錯体と類似の電子スペクトルを示すことから、酸素分子で架橋された複核構造, $L_2Co-O_2-CoL_2$ のものであるとし、また酸素錯体のポーラログラフ的検討から、コバルトは Co(III) で酸素は O_2^{-2} の状態で存在しているとしている。

酸素錯体の安定度、酸素付加のエンタルピーなどについての検討結果から、酸素付加は発熱反応であり、酸素離脱は吸熱反応であって、酸素錯体の酸素分子の離脱の可逆性は中心金属、コバルト(II)の還元電位と酸素付加のエンタルピー変化に関係し、還元電位の大きい程、またエンタルピー変化の小さい程、酸素の離脱が容易であることを示した。また配位子場の強さと金属錯体の酸化還元電位の関係から、可逆的に酸素付加がおこるためには、配位子場の強さが適当でなければならないことを結論している。さらに溶媒の効果についても考察したのち、金属錯体が酸素分子と可逆的に結合するためには、少なくとも、(1)中心金属イオンが2つの原子価をとり得ること、(2)配位子が適当な配位子場を有すること、が必要であり、さらに可逆性を高めるためには(3)溶媒はできるだけ無極性溶媒であることが望ましいと結論している。

参考論文その1は金属イオンのオキザロ酢酸の脱炭酸反応に対する触媒作用とキレート剤の効果について検討し、その結果に基づき酵素系での金属の役割について述べたものである。その2は銅の β -ジケト

ン錯体とヘテロ環式化合物との付加錯体の安定度定数と β -ジケトン, ルイス塩基, 溶媒との関係について研究したものである。その 3~6 は, 有機共沈剤による吸光度法, アスコルビン酸の接触酸化を利用する接触分析など微量金属の定量法の研究であり, その 7~8 は共沈現象に対する共沈剤, キレート剤の効果についての研究である。

論文審査の結果の要旨

酸素と可逆的に結合する金属錯体, いわゆる酸素錯体はいくつか知られており, 酸素担体 (oxygen carrier) のモデルとして注目されるのみならず, 錯塩化学的にも興味ある化合物である。Burk らが1946年にヒスチジンのコバルト錯体が酸素分子と可逆的に結合することを報告している。

申請者はアミノ酸のコバルト錯体の中で, ヒスチジン錯体だけが酸素分子と可逆的に酸素と結合することに注目し, 多数のコバルト錯体につき検討し, ヒスチジンのイミダゾール基が酸素錯体に必ずしも必要ではなく, これをアミノ基で置換した配位子, 2,3-ジアミノプロピオン酸, 2,4-ジアミノブチリル酸, およびオルニチンのコバルト錯体も酸素分子と結合することを新しく見出し, これら新コバルト・酸素錯体の性質, 酸素分子と可逆的に結合する機構などを検討している。

これらのコバルト・酸素錯体はいずれも反磁性で, ヒスチジンの酸素錯体と同様の電子スペクトルを示すことから, 酸素分子で架橋した $L_2Co-O_2-CoL_2$ の構造を考え, そのポーラログラフの挙動から, コバルトと酸素はそれぞれ $Co(III)$, O_2^{2-} の状態で存在するとしている。また酸素錯体の安定度, 酸素付加のエンタルピー変化の検討から, 酸素付加は発熱反応であり, 酸素脱離は吸熱反応で, 酸素の脱離の可逆性は中心金属 $Co(III)$ の還元電位が大きい程, 酸素付加のエンタルピー変化の小さい程良いことを示した。さらに金属錯体の酸素還元電位と配位子の配位子場との関係, 酸素脱離反応に対する溶媒の効果などについて検討し, 金属錯体が酸素分子と可逆的に結合するためには, 少なくとも, (1)中心金属が2つの原子価をとり得ること, (2)配位子が適当な配位子場を有することが必要であり, さらに可逆性を高めるためには, (3)溶媒は無極性であることが望ましいと結論している。

要するに本論文は, 新しい酸素錯体を見出し, 酸素分子と中心金属との可逆的結合機構について考察, 金属錯体が可逆的に酸素付加するに必要な条件を明らかにしたもので錯塩化学の分野への寄与は高く評価されるものである。なお参考論文8編中1編は金属錯体の触媒作用と酵素系での金属の役割に関するものであり, 他は金属錯体の分析化学的研究である。いずれも関連分野に貴重な知見を加えたものである。また主論文, 参考論文を通じて申請者が金属錯体について豊富な知識と優れた研究能力をもつことが認められる。

よって, 本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。