

氏名	小林 隆 史 こ ばやし たか し
学位の種類	理学 博士
学位記番号	論理博第296号
学位授与の日付	昭和45年1月23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	<b>The far infrared spectra of phthalocyanine and its metal derivatives</b> (フタロシアニンおよびその金属誘導体の遠赤外スペクトル)

論文調査委員 (主査) 教授 水渡英二 教授 辻川郁二 教授 小泉直一

### 論 文 内 容 の 要 旨

多形を有する有機金属錯体の結晶が、加熱あるいは有機分散媒中に分散させることによって結晶転移を起こすという事実や、その転移の過程が、主として電子顕微鏡、電子線回折、X線回折など結晶学的立場から研究されてきた。しかし多形を有する結晶中の分子自身のもつ固有の性質とくに電子状態や結合状態の安定性などの面からこれらの多形転移への機構を解明しようとした論文は今まで皆無であった。著者は典型的な多形現象を有するフタロシアニン類に関して赤外吸収スペクトル、可視および紫外線吸収スペクトル、E.S.R. などを用いてそれらの転移機構を研究してきた。けれども最も直接的に格子振動や分子間振動のデータとなる遠赤外スペクトルに関する基礎的データは皆無であったので本論文では各種のフタロシアニン誘導体の遠赤外スペクトルを測定し、それぞれのバンドを定性的に帰属し、中心金属の種類や結晶形の違いがスペクトルに及ぼす影響を研究している。

試料は  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  の8種のフタロシアニン誘導体を合成し、昇華精製をくり返した純度の高いものを用いている。各フタロシアニン分子 ( $\text{C}_{32}\text{N}_8\text{H}_{16}\cdot\text{M}^{2+}$ ) は分子量が約600に近いので、その基準振動を計算によって求めることは殆んど不可能に近い。したがって著者は次の三原則を巧みに使って各バンドの帰属を行なった。

(1) 二価金属イオンのフタロシアニン誘導体分子は  $D_{4h}$  の対称性を持ち、水素フタロシアニン分子は  $D_{2h}$  の対称性を有する。前者の場合、赤外活性な振動は面外振動の  $A_{2u}$  モードの振動と面内振動の  $E_u$  モードの2種である。一方後者では面外振動は  $B_{1u}$  モードであるが、面内振動では  $B_{2u}$  と  $B_{3u}$  の二種になる。すなわち  $A_{2u} \rightarrow B_{1u}$ ,  $E_u \rightarrow B_{2u} + B_{3u}$  ( $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$ ) である。したがって金属フタロシアニンで一本の吸収帯が水素フタロシアニンで二本に分かているとき、このバンドは面内振動によるものと考えられる。この考えに基づき遠赤外領域では二本の面内振動による吸収帯が帰属された。他のバンドは面外振動によるものである。

(2) 中心金属イオンの違いによって吸収波数の大きく変化するバンド (metal dependent band) と、

ほとんど変化しないバンドとに分け、前者をフタロシアニン分子の中心の四個の窒素と金属イオンの関与している結合の振動によるもの、後者をフタロシアニン分子の周囲のベンゼン環やポルフィリン環の変形によるものとして帰属した。

(3) 金属イオンの違いによって吸収波数の大きく変化する強いバンドに対応するバンドが水素フタロシアニン（中心金属の代りに2個の水素がついている）のスペクトルに見い出されない一連のバンドを金属イオン—配位子間の振動による吸収帯と帰属した。

以上のように各吸収帯を帰属させた後、特に金属—配位子間の結合による吸収帯の波数が金属フタロシアニンの安定性と密接な関係にあること、およびその安定性が金属のイオン化ポテンシャルと関係しているという事実を指摘した。その中で亜鉛フタロシアニンは例外で、他の二価金属フタロシアニンに比べてスペクトルに著しい差異が認められ、それが亜鉛イオンの電子状態と関連あると結論した。すなわち二価金属フタロシアニンに分子は平面構造であることがX線構造解析などで確かめられているが、その中心に配位する二価金属イオンは通常  $3d4s4p^2$  の混成軌道を用いた平面四配位構造をとって安定な錯体を作っている。けれども亜鉛イオンは3d軌道がすでにそれ自身の電子で充たされているため、通常四配位するときは  $sp^3$  の混成軌道を使ったメタン形となる。しかしフタロシアニン中では平面形四配位を要求されるため、 $4s4p^24d$  の混成軌道を使っていわゆる外部軌道錯体を形成している。したがって、内部軌道錯体を用いた他の金属フタロシアニンより不安定となり、また平面構造を崩そうとしてn供与体分子等と結合する現象や、他のフタロシアニンと異なった多形を呈することになると結論した。

ここに用いた試料の中で白金とパラジウムのフタロシアニンは、他の金属フタロシアニンの準安定型と同じ結晶構造を持ち、他の金属フタロシアニンは安定型の結晶構造を有するものであるが、この事実を用いて結晶形の違い、すなわち結晶中での分子間の相互作用の差によるスペクトルの変化を論じ、多形現象解明のための基礎的考察を行なった。

以上のように8種のフタロシアニン誘導体の遠赤外スペクトルを測定し、各バンドの帰属を行ない、かつ、配位金属の電子状態や結晶構造の差がスペクトルにおよぼす効果などを明らかにした。

参考論文五編はいずれも多形を有する有機金属錯体の転移機構解明のために重要な労作である。その一と二は、多形の種類とそれらの結晶構造および転移の機構を電子顕微鏡などで研究したもので、その三は亜鉛フタロシアニンについて分散媒の電子供与性と多形の関係や分子間化合物の形成について調べたものである。その四と五は8種のフタロシアニン誘導体とその分子間化合物結晶の赤外領域におけるスペクトルの帰属と電子供与性分子によるスペクトルの変化について調べたものである。

### 論文審査の結果の要旨

一般に有機金属錯体はその触媒作用や半導体的性質、さらには金属イオンを含む生体物質との類似性などから重要な化学物質である。その中でも特に金属フタロシアニンは安定な有機顔料として、あるいは触媒、半導体として、工業的に重要であるかばかりではなく、結晶多形を示したり異質同型を示すなど結晶学的にも非常に興味ある物質である。したがってその物性は種々研究されてきたが、中心金属と配位しているフタロシアニンの窒素との結合に関する研究は E. S. R. を除いてはほとんどない。

申請者は一連の金属フタロシアニンを合成し、その遠赤外スペクトルを系統的に調べた。それによって各吸収バンドの帰属を行ない、吸収波数と金属-配位子間の結合の強さおよび結晶多形の影響との関係などを明らかにした。

金属フタロシアニンは複雑な錯体分子であるため、それらの分子の基準振動を計算によって求め実測の吸収バンドを帰属することはほとんど不可能であった。しかしながら申請者は、分子の中心金属を系統的に変化させて金属の関与している振動によるバンドを見つけ出したり、分子の対称性や吸収強度などを巧みに利用して吸収バンドの帰属を行なっている。特に金属-配位子間の結合による吸収帯を帰属させ、これを用いて金属フタロシアニン中における金属イオンの電子状態とその結合の安定性を論じ、他の金属フタロシアニンと著しく異なったスペクトルを示す亜鉛フタロシアニンが平面四配位の外部軌道錯体化合物を形成しているため不安定となることを明らかにした。この事実と亜鉛フタロシアニンの多形の複雑さとを関係づけて推論している。また結晶形のちがいによるスペクトルの変化から、結晶中の分子間相互作用について論じ、結晶多形の生ずる本質が金属イオンの配位数や電子状態と関係あるという興味ある事実を指摘している。この論文のデータは、多形現象解明やフタロシアニンの分子間化合物中の金属イオンの役割などに対する研究を行なう際の基礎的データとなることは明らかである。ただ、格子振動の関与していると考えられる  $80\text{cm}^{-1}$  以下の波数領域についてさらに詳細な研究が必要と思われるが、これは装置の開発を必要とするものであって本論文の価値を減ずるものではない。

参考論文五編は有機金属錯体結晶の多形とその基礎的物性に関するものであり、いずれもすぐれた論文である。

要するに、小林隆史は、有機金属錯体の結晶多形を解明するに当たり、結晶学的立場のみならず分光化学的立場からその本質に迫り、その固体物性や構造化学の発展に貢献するところが大きいと結論できる。参考論文とあわせて、著者は結晶性有機錯体の物性や構造について深い知識と十分な研究能力を有していることがわかる。

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。