

氏 名	櫻 田 松 治 郎 さくら だ まつ じ ろう
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 624 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 55 年 3 月 24 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	コバルト(II)-シッフ塩基錯体の軸配位に関する研究

(主 査)
論文調査委員 教授 重松恒信 教授 藤永太一郎 教授 辻川郁二

論 文 内 容 の 要 旨

シッフ塩基のコバルト(II)錯体はルイス塩基の存在下で酸素分子と反応して可逆的な酸素化錯体を生成することから興味をひき多数の研究が行なわれてきている。コバルト錯体と酸素との平衡反応を十分に理解するためには、従来の平衡論的な研究のほかに、反応機構、活性錯化合物または反応中間体の性質を明らかにするための速度論的な研究、およびコバルト錯体、活性錯化合物などの電子状態に関する研究などが必要であろう。今日まで N_2O_2 型シッフ塩基、ポルフィリン類のコバルト(II)錯体の電子状態の検討に EPR 法による研究が行なわれてきているが、 N_2O_2 型シッフ塩基コバルト(II)錯体については十分には理解されていない。

申請者の論文は、新しく硫黄をドナー原子とする N_2S_2 型シッフ塩基コバルト(II)錯体およびルイス塩基との付加物につき EPR 法および吸収スペクトルの測定から、これらの電子状態を検討した。また N_2O_2 型シッフ塩基コバルト(II)錯体、および酸素分子、ルイス塩基と反応しない N_4 型シッフ塩基コバルト(II)錯体についても同様の検討を行ない、コバルト錯体の電子状態、酸素分子との反応性について研究し、つぎのような興味ある知見を得ている。

基底状態について：一次摂動によりスピナー軌道結合を考慮して得られる g 値、 A 値を表わす式に、吸収スペクトルの測定結果を組合わして、コバルト(II)錯体の基底状態の決定を行っているが、これまで明確でなかった N_2O_2 型シッフ塩基および N_4 型シッフ塩基のコバルト(II)錯体の基底状態は、空孔表示を用いると $(xy)^2(yz)^1$ であり、 N_2S_2 型塩基錯体の基底状態は $(xy)^2(z^2)^1$ であることを結論している。またルイス塩基を付加したコバルト(II)錯体の場合、共に $(xy)^2(z^2)^1$ が基底状態であって、ルイス塩基付加化合物では dz^2 軌道が軸配位子によってかなり不安定化されていることを示している。

コバルト上におけるスピン密度と反応性の関係：ルイス塩基との付加化合物では、スピン密度は窒素供与体 $>CO>$ リン供与体の順序で変化し、塩基のドナー原子の電気陰性度により変化を受けることを見出した。またこの順序は酸素との反応性の順序とも一致している。シッフ塩基のドナー原子によるスピン密度は $N_2O_2 > N_2S_2$ であり、やはり酸素化能の順序と一致し、また酸素、ルイス塩基と反応しない N_4 型シ

Schiff塩基コバルト(Ⅱ)錯体のスピ密度は相当小さいことを認め、コバルト(Ⅱ)錯体の酸素との反応性はコバルト上のスピ密度と関連していることを結論づけている。またルイス塩基が配位すると dz^2 軌道が不安定化しスピ密度を高める役割を果たしていることを見出している。

参考論文4編は主として金属錯体とルイス塩基付加物の生成に関する研究であり、いずれも興味ある知見を与えている。

論文審査の結果の要旨

Schiff塩基の金属イオンとの錯体、特に4座配位する Schiff塩基のコバルト(Ⅱ)錯体はルイス塩基の存在で酸素分子と反応して可逆的な酸素化錯体を生成することから多数の研究がある。 Schiff塩基、ポルフィリン類のコバルト(Ⅱ)錯体と酸素分子、一酸化炭素分子などとの平衡反応に関する研究から、コバルトの酸素化錯体には1:1、1:2酸素化錯体の2種類が存在し、1:1錯体では酸素分子がエンドオン型配位していて、酸素原子間の距離はスーパーオキシドのそれと一致し、1:2錯体では酸素分子をはさんで2個のコバルト錯体が2量化した構造をもち、酸素原子間の距離はパーオキシドのそれに等しいことが、またルイス塩基が存在すると酸素分子との反応性が非常に高くなることが知られている。コバルト錯体と酸素との反応性を理解するためには、平衡論的な研究の他速度論的研究、およびコバルト錯体、活性錯化合物などの電子状態の研究が必要と考えられる。これまで N_2O_2 型 Schiff塩基コバルト(Ⅱ)錯体の電子状態を明らかにするため EPR 法が利用されているが、まだ十分には理解されていない。

申請者は、従来検討されてきている N_2O_2 型 Schiff塩基コバルト(Ⅱ)錯体に代えて、硫黄をドナー原子とする N_2S_2 型 Schiff塩基コバルト(Ⅱ)錯体およびルイス塩基との付加物につき EPR、吸収スペクトルから電子状態について検討、また電子状態について十分理解されていない N_2O_2 型 Schiff塩基コバルト(Ⅱ)錯体、および酸素分子、ルイス塩基と反応しない N_4 型 Schiff塩基コバルト(Ⅱ)錯体についても同様に検討し、コバルト(Ⅱ)錯体の電子状態および酸素分子との反応性について考察してつぎのような興味ある知見を与えている。

すなわち、 N_2O_2 型 Schiff塩基および N_4 型 Schiff塩基のコバルト(Ⅱ)錯体の基底状態を求め、空孔表示を用いると $(xy)^2(yz)^1$ が基底状態であり、 N_2S_2 型 Schiff塩基コバルト(Ⅱ)錯体の基底状態は、 $(xy)^2(z^2)^1$ であることを示した。またルイス塩基を付加したコバルト錯体はいずれも $(xy)^2(z^2)^1$ が基底状態であって、 dz^2 軌道が軸配位子によって相当不安定化されていることを認めた。ついでコバルト上におけるスピ密度と酸素の反応性との関係について検討しているが、ルイス塩基との付加物のスピ密度は、リン供与体<CO<窒素供与体の順に増加、塩基のドナー原子の電気陰性度により変化を受けることを見出し、この順序は酸素との反応性の順序とも一致することを示した。 Schiff塩基のドナー原子によるスピ密度の変化は $N_2O_2 > N_2S_2$ で、この順序も酸素との反応性の順序と一致すること、および N_4 型 Schiff塩基コバルト(Ⅱ)錯体のスピ密度は相当小さいことを見出し、コバルト錯体と酸素との反応性はスピ密度と相関性のあることを結論している。またルイス塩基が配位すると dz^2 軌道が不安定化しスピ密度を高める役割を果たしていることを述べている。

以上申請者の論文は酸素化錯体について新しい興味ある知見を加えたもので、有効な酸素化錯体を合成

する場合の1つの手掛りを与えたものと考えられ、この方面の発展に寄与するところが少なくない。

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。