

氏名・(本籍)	わたり 巨	ふみ 文	お 雄
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	理	第 4 8 号	
学位授与年月日	昭和 3 9 年 7 月 2 4 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当		
最終学歴	昭和 3 2 年 3 月 東北大学大学院理学研究科修士課程修了		
学位論文題目	Electron Donor Acceptor 型コンプレックスの 赤外線吸収スペクトルとその構造に関する研究		
論文審査委員	(主査) 教授 安 積 宏 教授 小 泉 正 夫 教授 会 田 高 陽		

論 文 目 次

- 第 1 章 序 論
- 第 2 章 無水硫酸一アミンコンプレックスの赤外線吸収スペクトル
- 第 3 章 金属ハライドーピリジンコンプレックスの赤外線吸収スペクトルとその構造
- 第 4 章 ハロゲンーピリジンコンプレックスの赤外線吸収スペクトル
- 第 5 章 ハロゲンートリメチルアミンコンプレックスの赤外線吸収スペクトル
- 第 6 章 総 括

論文内容要旨

第1章 序論

Electron donor acceptor complexあるいはmolecular complexはdonor, acceptorの種類によつて $\pi\pi$, $n\pi$, $\sigma\pi$, $\pi\sigma$, $n\sigma$, $\sigma\sigma$ 型の6つに分類されるが, donor acceptor bondのエネルギーは一般に小さく,その赤外線分光学的研究の試みられた例は少ない。しかしdonor acceptor bondの研究は分子間相互作用の解明に意義の大きいものであり,比較的結合エネルギーの大きいコンプレックスについて 4000 cm^{-1} から 80 cm^{-1} までの赤外線吸収スペクトルを測定し, donor acceptor bondの帰属を明らかにしようとした。

本論文で取上げたコンプレックスは $n\sigma$ 型コンプレックスであり, donorとしてはアミン, ピリジン, acceptorとしては無水硫酸, 金属ハライド, ハロゲンを含むものである。

第2章 無水硫酸一アミンコンプレックスの赤外線吸収スペクトル

このコンプレックスは $R_3N \cdot SO_3$ の化学式で示されるもので, アミノキシドと無水硫酸からできる R_3NOSO_2 とは異なる化合物である。

スルファミン酸 H_3NSO_3 は水素結合を形成し得る水素原子を含むため分子の対称性は完全な C_{3v} ではないが, その赤外線吸収スペクトルは C_{3v} 対称性であるとして解析され, 満足すべき結果が得られてゐる。 $R_3N \cdot SO_3$ はスルファミン酸のような水素原子を含まないので, その対称性は C_{3v} と考えられるもので, スペクトルも C_{3v} としてよく説明できる。

3000 cm^{-1} 領域にあるC—H伸縮振動はその吸収強度が著しく減少する。赤外線吸収スペクトルにおける吸収強度は $|\partial\mu/\partial Q|^2$ に比例するもので, 定性的にC—H伸縮振動によるコンプレックスの双極子能率の変化が小さくなることから強度の減少は説明できる。

吸収の帰属は H_3NSO_3 , $CH_3SO_3^-$ イオン, $(CH_3)_3N$ や $(CH_3)_3N \cdot BH_3$ の帰属を基に決めることができた。その結果N—S振動は $(CH_3)_3N \cdot SO_3$ 622 cm^{-1} , $(C_2H_5)_3N \cdot SO_3$ 613 cm^{-1} と帰属された。

$(CH_3)_3N \cdot SO_3$ については CH_3 groupを1つの粒子と仮定したモデルを使つてWilsonのFG行列法により基準座標の取扱いを行つた。結合距離, 結合間角によつて作られる表現 Γ は $\Gamma = 5A_1 + A_2 + 6E$ となる。 A_2 はN—S結合を軸とする捩れ振動であるが赤外不活性である。赤外活性な振動は A_1 とEであり, それぞれ5次と6次の行列式となる。力の定数についてtrial and errorの方法で行列を解いて, $f_{CN} = 2.87$, $f_{NS} = 2.556$, $f_{SO} = 8.954$ ($\times 10^5$ dynes/cm), $f_{CNC} = 1.242$, $f_{CNS} = 0.372$, $f_{OSO} = 2.038$, $f_{OSN} = 1.198$ ($\times 10^{11}$ dyne-cm)を得た。これらの力の定数は $(CH_3)_3N \cdot BH_3$ の $(CH_3)_3N$ 部分, H_3NSO_3 の SO_3 部分の力の定数とほぼ等しく, f_{NS} は H_3NSO_3 のN—Sの力の定数とほぼ一致した値である。

f_{NS} を用いてBindungsgrad Nを計算すると0.68となり, N—S結合は一重結合のほぼ70%位の結合の強さであることがわかつた。

第3章 金属ハライド—ピリジンコンプレックスの赤外線吸収スペクトルとその構造

金属ハライドは $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2 , $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdI_2 , $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2 , $CuCl_2$, $CoCl_2$, $CoBr_2$, $NiCl_2$, $NiBr_2$, $MnCl_2$ であり, いづれもエタノール溶媒でコンプレックスを沈澱させることができる。 $CdCl_2$ は $CdCl_2 \cdot C_5H_5N$ の1:1, $CoBr_2$ は $CoBr_2 \cdot 4C_5H_5N$ の1:4のコンプレックスであるが, その他のものは

1 : 2 のコンプレックスである。

岩塩領域には金属ハライドの吸収はあらわれないのでピリジンのみのスペクトルとなる。コンプレックスの組成が異なつてもスペクトルはお互によく似ており、又ピリジン自身のスペクトルとも類似し、コンプレックスの吸収とよく対応している。それでコンプレックスの吸収の帰属はピリジンの吸収の帰属を基に決めることができた。岩塩領域のスペクトルに関してはコンプレックスの構造を考慮する必要はなく、ピリジン自身の構造のみを考慮すればいいことがわかつた。

ZnX_2 と HgX_2 のコンプレックスはピリジンに溶けるのでその飽和溶液についてスペクトルを測定するとピリジン自身にはない新しい吸収が観測される。この吸収は固体のコンプレックスのスペクトルに観測される位置と同じであり、コンプレックスを作っているピリジンの振動であることがわかつた。

本章のコンプレックスの場合も C—H 伸縮振動は著しくその吸収強度を減少している。遠赤外領域の吸収スペクトルは複雑であり、参考とすべき類似物質の遠赤外スペクトルの解析例もないため、各吸収の帰属を決めることはできなかつた。

$CoCl_2$, $HgCl_2$, $CuCl_2$ のコンプレックスはX線結晶解析によつてその構造が明らかにされている。 $CoCl_2$ コンプレックスには紫色の結晶と青色の結晶の2種類存在し、紫色の結晶は八面体構造、青色の結晶は四面体構造である。 $HgCl_2$, $CuCl_2$ のコンプレックスはいずれも八面体構造である。こゝで測定された $CoCl_2$ コンプレックスは青色で四面体構造である。スペクトルは $CoCl_2$, $NiCl_2$, $MnCl_2$ コンプレックスはお互に類似し、その他の金属ハライドコンプレックスのスペクトルとは異なつている。このことから $NiCl_2$, $MnCl_2$ コンプレックスは四面体構造であり、他の金属ハライドコンプレックスは $CuCl_2$, $HgCl_2$ コンプレックス同様八面体構造であると推定した。

第4章 ハロゲン—ピリジンコンプレックスの赤外線吸収スペクトル

ヨウ素、一臭化ヨウ素、一塩化ヨウ素のピリジン飽和溶液の岩塩領域の赤外線吸収スペクトルには 1010 cm^{-1} 前後に全く新しい明瞭な吸収を示す。この吸収はピリジンの全対称骨格振動がハロゲンとコンプレックスを作つたために shift したものである。

飽和溶液のスペクトルにはその他 625 cm^{-1} 前後, 1219 cm^{-1} , 1245 cm^{-1} 前後, 1454 cm^{-1} に新しい吸収が観測されるが、これらもピリジンの振動がコンプレックスを作つたために shift したものである。

一臭化ヨウ素、一塩化ヨウ素のピリジンコンプレックスはそれぞれ融点が 114° , 133° の固体であるが、ヨウ素のコンプレックスは固体としては安定でない。岩塩領域のスペクトルは金属ハライドコンプレックスとは異つて短波長側は鋭い吸収であるが長波長側は裾を引く吸収である。金属ハライドコンプレックス同様ピリジンの帰属を基に吸収の帰属を決めることができた。

遠赤外領域のスペクトルには 400 cm^{-1} 前後に1本あるいは2本の吸収が観測されるがこれはピリジンの骨格面外振動である。 200 cm^{-1} 前後には巾の広い強い吸収が2本観測され、N—I, I—Cl, I—Br の振動によるものであり、 $C_5H_5N \cdot ICl$: $\nu_{ICl} = 264\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{NI} = 168\text{ cm}^{-1}$; $C_5H_5N \cdot IBr$: $\nu_{IBr} = 190\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{NI} = 156\text{ cm}^{-1}$ に帰属した。

この帰属をもとにピリジンを1つの粒子と仮定した直線3原子分子のモデルを使つてWilsonのFG行列法で基準座標の取扱を行い力の定数として $C_5H_5N \cdot ICl$: $f_{NI} = 0.905$, $f_{ICl} = 1.178$; $C_5H_5N \cdot IBr$: $f_{NI} = 0.853$, $f_{IBr} = 1.048$ ($\times 10^5$ dynes/cm) が求められた。ハロゲンの力の定数は自由な分子に比較して約50%減少している。

第5章 ハロゲントリメチルアミンコンプレックスの赤外線吸収スペクトル

ヨウ素，一臭化ヨウ素，一塩化ヨウ素のトリメチルアミンコンプレックスは固体として得ることができるので，その赤外線吸収スペクトルを測定した。

岩塩領域のスペクトルは無水硫酸コンプレックスと類似し，スペクトルの比較から吸収の帰属を決めることができた。この場合もC-H伸縮振動の吸収強度は小さい。又吸収の形もハロゲンピリジンコンプレックスの場合のような長波長側に裾を引く形をしている。

遠赤外部， 200 cm^{-1} 領域には2本の強い吸収があり，それぞれ $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{I}_2$: $\nu_{\text{NI}}=184\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NI}}=141\text{ cm}^{-1}$; $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{IBr}$: $\nu_{\text{IBr}}=206\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NI}}=169\text{ cm}^{-1}$; $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{ICl}$: $\nu_{\text{ICl}}=242\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NI}}=207\text{ cm}^{-1}$ と帰属した。

トリメチルアミンを1つの粒子と仮定した直線3原子分子のモデルを使って基準座標の取扱いを行い，力の定数として $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{I}_2$: $f_{\text{NI}}=0.765$, $f_{\text{II}}=0.960$; $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{IBr}$: $f_{\text{NI}}=0.791$, $f_{\text{IBr}}=1.034$; $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{ICl}$: $f_{\text{NI}}=1.093$, $f_{\text{ICl}}=0.988$ ($\times 10^5\text{ dynes/cm}$) を得た。一塩化ヨウ素の力の定数は58%も自由な分子に比べて減少しているが，ヨウ素，一臭化ヨウ素の力の定数は45~50%の減少である。

第6章 総括

$\text{R}_3\text{N}\cdot\text{SO}_3$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}-\text{MeX}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{IX}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{IX}$ の $4000\text{ cm}^{-1}\sim 80\text{ cm}^{-1}$ 領域の赤外線吸収スペクトルを測定した。その結果(1) C-H伸縮振動はいづれの場合も吸収強度が減少し，(2)コンプレックス中のアミン，ピリジンの吸収に対してはコンプレックスの構造を考慮する必要はなく，コンプレックスを作つたために吸収が shift するだけであり，(3)次表に示す donor acceptor bond (D-A bond) の吸収の帰属と力の定数を得た。

	$\nu_{\text{D-A bond}}(\text{cm}^{-1})$	$f_{\text{D-A bond}}(\times 10^5\text{ dynes/cm})$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{SO}_3$	6 2 2	2. 5 5 6
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{SO}_3$	6 1 3	—————
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{IBr}$	1 5 6	0. 8 5 3
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{ICl}$	1 6 8	0. 9 0 5
$(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{I}_2$	1 4 1	0. 7 6 5
$(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{IBr}$	1 6 9	0. 7 9 1
$(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{ICl}$	2 0 7	1. 0 9 3

論 文 審 査 要 旨

ドナーアクセプターコンプレックスの分光学的研究は、従来主として可視紫外吸収スペクトルによつて行われて来た。しかし、新しい結合の形成によつて、振動の自由度が増すのであるから、赤外線吸収スペクトルの測定によつて、より直接的な知見が得られるはずである。

申請者巨は、窒素原子を含むドナー分子と、各種の電子アクセプター分子とから、比較的安定なコンプレックスを合成し、 4000 cm^{-1} から 80 cm^{-1} までの振動スペクトルの殆んど全領域を測定し、詳細な検討を試みた。

アミン-無水硫酸コンプレックスでは、関連化合物の赤外スペクトルとの比較から、すべての吸収の帰属を行ない、残された 600 cm^{-1} 附近の吸収が、ドナーアクセプター結合 N-S によるものであることを明らかにした。更に、基準座標の計算によつて、その伸縮振動の力の常数 $f_{NS} = 2.556 \times 10^5\text{ dynes/cm}$ を求め、この結合が通常の単結合の約 70% 程度のものであることを示した。

ピリジン-金属ハライドの系では、コンプレックス形成によつてピリジンの吸収がどのようにシフトするかを論じ、又、遠赤外部の吸収の様子から配位構造を推定できる可能性のあることを述べている。コンプレックスの構造が複雑なため、すべての場合について定量的な考察は行なわれていないが例えば Hg-N の吸収が 100 cm^{-1} 附近に現われることを示しているように、ドナーアクセプター結合の吸収位置を与えていることは、それが殆んど確定していない現在、極めて重要なことである。

ピリジン-ハロゲン、トリメチルアミン-ハロゲンのコンプレックスについては、すべての吸収の帰属を行ない、例えば $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{ICl}$ では N-I、I-Cl 伸縮振動がそれぞれ 168 cm^{-1} 、 264 cm^{-1} に現われることを示し、基準座標の計算によつてそれらの力の常数として、 $f_{NI} = 0.905 \times 10^5\text{ dynes/cm}$ 、 $f_{ICl} = 1.178 \times 10^5\text{ dynes/cm}$ を得た。この結果はドナーアクセプター結合の形成によつて、I-Cl が自由な ICl 分子よりも弱くなっていることを示している。

他の場合についても同様の考察を行ない、ドナーアクセプター結合と、ハロゲン分子自身の結合の相対的な関係を明らかにしている。

以上巨の論文は、このようなコンプレックスの赤外線吸収スペクトルの研究がその緒にある現在、直接ドナーアクセプター結合による吸収を測定し、その力の常数を求め、相互の関係を明らかにし更に、コンプレックス全体の吸収の帰属を行なっている点で、物理化学、錯塩化学など関連分野に与える寄与は大きいものと思われる。

なお、6名の審査員が申請者に面接した。化学専攻担当教官十数名も列席して、申請者をして論文内容につき約 30分説明をさせ、その後 30分間質問を行ない、その結果と以上論文内容とを総合判断して、申請者巨文雄提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。