

氏名・(本籍)	塚 原 敬 一
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 627 号
学位授与年月日	昭和55年2月27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50年3月 東北大学大学院理学研究科 (修士課程)化学専攻修了
学位論文題目	(アミノポリカルボキシラト)ペンタアンミン コバルト(Ⅲ)錯体とヘキサアクアクロム(Ⅱ) イオンとの反応
論文審査委員	(主査) 教 授 田 中 信 行 教 授 斎 藤 一 夫 教 授 鈴 木 信 男 助 教 授 萩 野 博

論 文 目 次

第1章	緒 言
第2章	(エチレンジアミン N, N, N', N' -テトラアセタト- O)ペンタアンミンコバルト(Ⅲ)錯体およびその関連する複核錯体の合成と性質
第3章	ペンタアンミン(エチレンジアミン- N, N' -二酢酸- O)コバルト(Ⅲ)錯体, (イミノジアセタト- O)ペンタアンミンコバルト(Ⅲ)錯体, およびその関連錯体の合成と性質
第4章	(エチレンジアミン- N, N, N', N' -テトラアセタト- O)ペンタアンミンコバルト(Ⅲ)錯体およびその関連錯体とヘキサアクアクロム(Ⅱ)イオンとの電子移動反応
第5章	(エチレンジアミン- N, N' -ジアセタト- O)ペンタアンミンコバルト(Ⅲ)錯体および(イミノジアセタト- O)ペンタアンミンコバルト(錯体)とヘキサアクアクロム(Ⅱ)イオンとの電子移動反応
第6章	結 語
	文 献

論文内容要旨

第1章 緒言

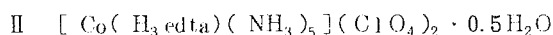
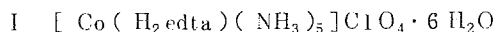
2つの錯体間の電子移動反応の研究は単に錯体の性質を知ることにとどまらず、広く一般の酸化還元反応の本質を知るための重要な情報を提供している。本章では錯体間の電子移動反応について一般論を述べ、これまでに数多くの研究がなされてきたCo(III)錯体とヘキサアクアクロム(II) (Cr^{2+})との反応の重要性を明らかにし、本研究の目的を述べた。錯体間の電子移動反応は外圏型反応機構と内圏型反応機構に分類されるが、ある反応系が両者のいずれに分類されるかは、とり扱う錯体の置換反応性に大きく左右される。置換不活性なCo(III)錯体と置換活性な Cr^{2+} との反応では、電子移動反応の後、その置換反応性が逆転し、それぞれ、置換活性なCo(II)および置換不活性なCr(III)錯体が生成する。したがって、一般にCr(III)生成物を調べることにより反応機構を推定することができる。Co(III)錯体と Cr^{2+} との反応についての数多くの研究から得られた結論の1つとして、Co(III)錯体中に Cr^{2+} にキレート配位できる部分が存在する場合には、全反応速度が非常に大きくなることが知られている。この現象は電子移動反応におけるキレーション効果として注目され、主として2座配位子を対象にして研究されてきた。このようなキレーション効果を研究するためには2座配位子に限らず、一般に多座配位子と呼ばれている配位子についてもとり扱う必要がある。しかしながら、多座配位子が単座配位子として働いている錯体は、合成上の困難さから、ほとんど合成されていない。本研究では多座配位子として知られている、エチレンジアミン-N, N, N', N'-四酢酸(EDTA)、エチレンジアミン-N, N'-二酢酸(EDDA)、イミノ二酢酸(IDA)の各陰イオンが CH_2COO^- で単座配位したペンタアンミンコバルト(III)錯体と Cr^{2+} との反応を調べた。これらの錯体中のEDTA、EDDA、IDAは配位せずに残っている配位可能な原子をいくつか持っているので、これらの錯体は配位子の性質も兼ね備えている。そしてこれらは金属イオンへの配位座数、窒素上の酢酸枝の数が異なり、かつ塩基性度も異なる。このような性質の異なるアミノポリカルボン酸イオンを用いて電子移動反応におけるキレーション効果をCr(III)生成物の検索ならびに反応速度の測定により検討した。

さらに、(アミノポリカルボキシラト)ペンタアンミンコバルト(III)錯体の配位子としての性質を置換反応の立場から検討するために、EDTAをとりあげて、他の金属イオンとの反応を調べた。生成した種々の錯体は新化合物であったので、その性質を検討した。

第2章 (エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラアセタト-O)ペンタアンミンコバルト(III)錯体およびその関連する複核錯体の合成と性質

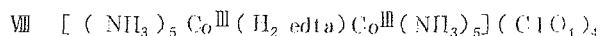
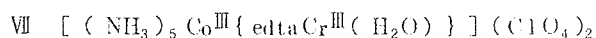
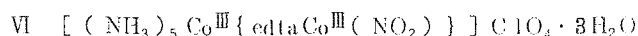
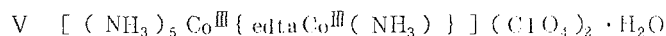
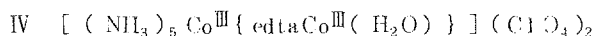
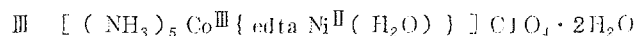
EDTAは種々の配位様式の金属錯体を作るが、 CH_2COO^- の酸素で単座配位した錯体が単離された例はこれまで知られていない。本研究では新化合物、EDTAのカルボン酸イオンで単座配

位したペンタアンミンコバルト(Ⅲ)錯体, I, IIを合成した。この錯体は配位せずに残っている



原子をいくつか有するので, それ自身錯体であると同時に配位子としての性質も兼ね備えている。

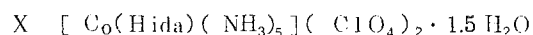
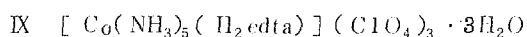
この性質を利用して次に示す錯体を新しく合成した。



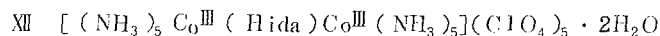
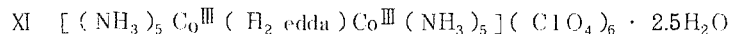
錯体Ⅲ～Ⅶはいずれも, edta^{4-} が金属イオン M^{m+} に5座配位した $\{ \text{edta M}(\text{X}) \}$ 中の配位せずに残っている1つのカルボン酸イオンが $[\text{Co} (\text{NH}_3)_5]^{3+}$ に配位した複核錯体である。また, 錯体Ⅷは $\text{H}_2 \text{edta}^{2-}$ が2つのカルボン酸イオンで2つの $[\text{Co} (\text{NH}_3)_5]^{3+}$ に架橋した複核錯体である。

第3章 ペンタアンミン(エチレンジアミン-N, N'-二酢酸-O)コバルト(Ⅲ)錯体,(イミノジアセト-O)ペンタアンミンコバルト(Ⅲ)錯体, およびその関連錯体の合成と性質

本章ではEDTAとは性質の異なるEDDA, IDAがカルボン酸イオンで単座配位したペンタアンミンコバルト(Ⅲ)錯体IXおよびXを合成し, その性質をEDTA錯体と比較して論じた。



また, $\text{H}_2 \text{edda}$ および Hida^- の2つのカルボン酸イオンが2つの $[\text{Co} (\text{NH}_3)_5]^{3+}$ に架橋配位した複核錯体XIおよびXIIを合成した。



第4章 (エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラアセト-O)ペンタアンミンコバルト(Ⅲ)錯体およびその関連錯体とヘキサアクアクロム(Ⅱ)イオンとの電子移動反応

本章では第2章で合成した錯体のうち, I, II, IV, VII, およびⅧと Cr^{2+} との反応の生成物の検索ならびに反応速度の測定より, これらの反応の機構について論じた。

単座錯体 $[\text{Co} (\text{H}_n \text{edta}) (\text{NH}_3)_5]^{(n-1)+}$ は酸性条件下 $(0.1 \text{ mol dm}^{-3} \leq [\text{H}^+] \leq 0.9 \text{ mol dm}^{-3})$ で, Cr^{2+} にキレート配位した後, $\text{Co}(\text{II})$ に還元され, かつ, $[\text{Cr}^{\text{III}} (\text{edta}) (\text{H}_2\text{O})]^-$

が生成することがわかった。また、この反応は内圏型機構であると結論した。複核錯体 $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III}}\{\text{edta Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\}]^{2+}$ および $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}^{\text{III}}\{\text{edta Cr}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\}]^{2+}$ は全く異なる反応経路で Cr^{2+} によって還元されることがわかった。すなわち、前者はまず $\{\text{edta Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\}$ が還元されるのに対し、後者は $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$ が還元された。このことは類似の錯体 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{edta})]^-$ が Cr^{2+} により迅速に還元されるのに対し、 $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$ が Cr^{2+} により還元されないことと対応しており、 Cr^{2+} の酸化還元電位が両錯イオンの中間に位置していることと関連している。これらの反応の結果、新しい配位様式の $\text{Cr}(\text{III})$ 複核錯体が得られた。そして、これらの錯体は Cr^{2+} を大過剰に用いることにより、最終的には全て同一の錯体 $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$ に変化することがわかった。

第5章 (エチレンジアミン-N, N'-ジアセト-O)ペンタアンミンコバルト(III)錯体および(イミノジアセト-O)ペンタアンミンコバルト(III)錯体とヘキサアクアクロム(II)イオンとの電子移動反応

本章では EDTA と異った性質をもつ、EDDA, IDA が単座配位したペンタアンミンコバルト(III)錯体と Cr^{2+} との反応を調べた。その結果、本実験条件下では $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_n\text{edda})-(\text{NH}_3)_5]^{n+1}$ は Cr^{2+} にキレート配位せずに単座の $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_n\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_5]^{n+1}$ が生成した。これは EDTA とは全く異なる結果であった。一方、IDA の場合は両者の中間の性質がみられ、キレート錯体 $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ida})(\text{H}_2\text{O})_3]^{n+1}$ と単座錯体 $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{H}_n\text{ida})(\text{H}_2\text{O})_5]^{n+1}$ が同時に生成することがわかった。このような違いは $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ に配位している $-\text{OOC}(\text{CH}_2\text{N})$ の窒素の Cr^{2+} への配位能力を反映している。これは配位子の塩基性度とは相関がみられず、むしろ窒素に結合している酢酸枝の数と密接な関連があることがわかった。反応生成物の検索ならびに反応速度より反応機構を推定した。

これらの錯体と Cr^{2+} との反応速度は電子移動前にキレーションが起る場合は、全反応速度が、 10^8 倍以上も促進されることがわかった。これは $\text{Cr}(\text{II})$ にアミノポリカルボン酸イオンが配位することにより、安定な前駆体 (precursor complex) が形成され、分子内電子移動を起す precursor complex の濃度が増加することと、 $\text{Cr}(\text{II})$ 錯体の酸化還元電位が Cr^{2+} のときに比べて大幅に低下することが原因である。したがって、これらの反応は Cr^{2+} による還元反応というより、むしろ、置換反応で生成した $\text{Cr}(\text{II})$ -アミノポリカルボキシラト錯体による還元反応と考えるべきであろう。

$[\text{Co}(\text{Hedta})(\text{NH}_3)_5]$ および $[\text{Co}(\text{ida})(\text{NH}_3)_5]^+$ と Cr^{2+} との反応の速度定数は、配位子置換反応における Eigen 機構を仮定したときに期待される配位子置換反応速度定数に近いことがわかった。これに基づいて、これらの反応の律速段階は置換反応過程であると考えた。

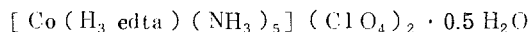
第6章 結 語

本研究で得られた結論をまとめた。

論文審査の結果の要旨

金属錯体間の電子移動反応は無機反応論の重要なかつ興味ある研究対象であるが、特に、Co(III)錯体と Cr^{2+} との反応については反応機構ならびに反応速度についての多くの研究成果が報告されている。その一つに、キレーション効果があるが、これは主として2座配位子を対象にして研究されている。申請者塚原敬一は多座配位子の場合にもこの効果が存在することを推定し、合成上の困難を克服してエチレンジアミン-N, N, N', N'-四酢酸(EDTA)などの多座配位子が単座配位子として配位しているCo(III)錯体を合成して反応速度に対するキレーション効果を確認するとともに、この種の錯体が配位子として行動する場合の性質を置換反応の立場から研究した。これらの成果を記した本論文は極めて興味深く、かつ価値の高いものである。

第1章 緒言につづいて、第2章では(エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラアセタト-O)ペンタアンミンコバルト(III)錯体およびその関連する複核錯体の合成を行い、その性質を調べた結果を記している。EDTAの CH_2COO^- の酸素で単座配位したCo(III)錯体2種



をはじめて合成し、これらの錯体が配位子としての性質をもつことを利用して edta^{4-} あるいは $\text{H}_2\text{edta}^{2-}$ が架橋となる複核錯体6種を合成した。これらは新しい様式の錯体として興味深いものであり、これらの合成に成功した申請者の無機反応に対する識見は称賛に値するといえよう。

第3章では、EDTAに関連した化合物であるエチレンジアミン-N, N'-二酢酸(EDDA)およびイミノ二酢酸(IDA)が $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ のOで単座配位したCo(III)錯体を合成し、これよりEDDA, IDAが架橋となった複核錯体を合成してその性質を検討した。いずれも従来得ることのできなかつたものである。

第4章には第2章に記したEDTAが単座配位したCo(III)錯体、あるいはEDTAが架橋した複核錯体と Cr^{2+} イオンとの電子移動反応を研究した結果を記しているが、この反応の反応生成物の決定には分離の技術と吸収スペクトルの測定をたくみに組合せている。また、前者と Cr^{2+} イオンの反応については、反応速度の測定から速度論的パラメータをも決定し、反応生成物の検索と合せて、反応機構が内圏型であるという貴重な結論を得ている。さらに、複核錯体の Cr^{2+} イオンによる還元生成物を酸化還元電位との関連で説明したことは興味深い。

第5章はEDDA, あるいはIDAが単座配位したCo(III)錯体と Cr^{2+} イオンとの間の電子移動反応の研究結果の記述である。EDDAの場合はEDTAの場合と全く異なり単座配位のCr(III)錯体のみ、またIDAの場合は単座配位のものとキレート配位のものの両者を得て、その理由を説明している。これらの成果は申請者が実験技術に優れているのみでなく、研究計画の決定に必要な

現象に対する洞察力にも優れていることを示している。

これらの Co(III) 錯体と Cr^{2+} イオンとの反応の速度は電子移動前にキレーションが起る場合 10^8 倍以上も大きくなることを明らかにし、その機構をたくみに説明した。

以上述べたように、申請者塚原敬一の研究は無機反応論の分野において極めて興味あり、その成果は価値の高いものである。また、論文は本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって、塚原敬一提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。