

氏名・(本籍)	もり 森	た 田	とも 知	じ 二
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理博第	871	号	
学位授与年月日	昭和59年3月27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	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学第二専攻			
学位論文題目	芳香族ジイミンおよびハロゲン化物イオンを含む八面体型モリブデン(III)錯体の合成と吸収スペクトル			
論文審査委員	(主査)			
	教	授	齋藤一夫	教
				授
				池上雄作
				教
				授
				荻野博
				助
				教授
				佐々木陽一

論 文 目 次

第1章 序 論

第2章 芳香族ジイミンおよびハロゲン化物イオンを含む6配位八面体型モリブデン(III)錯体の合成

第3章 シスー[Mo^{III}Cl₂(phen)₂]Cl・4H₂Oの結晶構造解析

第4章 錯体の可視紫外吸収スペクトルの帰属

第5章 可視部吸収スペクトルに対する溶媒効果

本研究のまとめ

論文内容要旨

第1章 序論

6配位八面体型単核構造は、金属錯体として最も一般的にみられる構造である。この型の錯体の合成、構造、電子状態などを議論する研究は多いが、研究対象は置換不活性錯体、とくにコバルト(III)、クロム(III)錯体がほとんどである。コバルト(III)錯体では同じd⁶電子配置のロジウム(III)、イリジウム(III)などの錯体との比較もよくなされている。一方、クロム(III)錯体と等電子構造のモリブデン(III)の6配位八面体型錯体は既知錯体の数も少なく十分な比較を行えないのが現状である。このようにモリブデン(III)錯体が錯体化学において基本的に重要であるにもかかわらずその研究が少ない理由としては、モリブデン(III)が酸化されやすく取り扱いがむずかしいこと、多核錯体を生成しやすいことなどが挙げられる。本研究では1,10-フェナントロリン(phen)あるいは2,2'-ビピリジン(bpy)を含む6配位八面体型モリブデン(III)錯体を合成し、その構造と性質、おもに可視紫外吸収スペクトルを調べることを目的とした。phenやbpyを用いた理由は種々の酸化状態をもつ各種遷移金属イオンとの錯体が知られており、構造、可視紫外吸収スペクトルに関する知見が豊富であり、比較考察が容易であるからである。これらの配位子を含むモリブデン(III)単核錯体についてはこれまでも数種の報告があるが、本研究で検討した結果、いずれも構造の同定などに誤りを含むことがわかった。

第2章 芳香族ジイミンおよびハロゲン化物イオンを含む6配位八面体型モリブデン(III)錯体の合成

この章では phen あるいは bpy とハロゲン化物イオン(Cl⁻, Br⁻)を含む6配位八面体型単核モリブデン(III)錯体の合成について述べた。合成した錯体は次の2つの型で、8種の錯イオンである。なお、トリス型錯体についても合成を試みたが、成功しなかった。1)ビス型錯体：シス-[Mo^{III}X₂L₂]Y・nH₂O(X⁻=Y⁻=Cl⁻, Br⁻; L=phen, bpy), (X⁻=Cl⁻, L=phen のとき, Y⁻=Br⁻ および CH₃C₆H₄SO₃⁻ も合成した)。2)モノ型錯体：(LH)[Mo^{III}X₄L]・nH₂O(X⁻=Cl⁻, Br⁻; L=phen, bpy)。いずれも(NH₄)₂[Mo^{III}X₅(H₂O)]を原料として窒素雰囲気下、水-エタノール中で合成した。ビス型錯体は、phen または bpy 溶液に原料錯体を徐々に滴下し配位子大過剰の条件下で、モノ型錯体は、配位子と原料錯体を同時に混合することにより合成した。同定は元素分析(C, H, N, X), 赤外吸収スペクトル, 可視紫外吸収スペクトルにより行った。また、シス-[Mo^{III}Cl₂(phen)₂]Cl・4H₂Oについては磁気モーメントの測定とX線結晶解析(第3章)を行った。空气中で酸化される傾向はすべての錯体にみられるが、窒素中で取り扱えば、酸素による酸化の影響は除去でき、錯体は安定に存在する。

第3章 シス-[Mo^{III}Cl₂(phen)₂]Cl・4H₂Oの結晶構造解析

この章では標題錯体のX線結晶解析について述べた(図1)。幾何構造はシス体であることが

確認された。phen の形成するキレート部の結合角($\angle \text{N-Mo-N}$)は 76.7° であり、正八面体構造からかなり歪んでいる。また、Mo-N 結合距離は 2.164 \AA であった。多くの phen を含む錯体では、金属-窒素結合距離と結合角の間には反比例の関係があることが知られているが、本錯体もこの関係に適合した。さらに本章では、他の 6 配位八面体型モリブデン(III)錯体と、Mo-Cl 結合距離、Mo-N 結合距離を比較考察した。さらに phen あるいは bpy を含む他の金属イオンの錯体と M-N 結合距離を比較考察した。

第 4 章 錯体の可視紫外吸収スペクトルの帰属

この章では、本研究で合成した錯体の溶液中の可視紫外吸収スペクトルと吸収帯の帰属について述べた。可視部の吸収帯にはモノ型、ビス型錯体に共通して以下の特徴がみられる。 i) $\log \epsilon$ が 3 を越える 2 本の強い吸収帯をもつ。 ii) 配位した phen と bpy の違いによるスペクトルパターンの違いが大きい。 iii) 配位したハロゲン化物イオンの違いはスペクトルに大きな影響を与えない。この特徴から、可視部の吸収帯はモリブデン(III)の d 軌道から phen あるいは bpy の π^* 軌道への $d-\pi^*$ 電荷移動吸収帯と帰属された。また紫外部には、phen あるいは bpy の $\pi-\pi^*$ 遷移と帰属される $\log \epsilon$ が 4 を越える強い吸収帯が観測された。

可視部に $d-\pi^*$ 遷移のみられる phen や bpy を含む錯体として Fe(II), Ru(II), Os(II), Ir(III) の各錯体が知られ、Cr(III), Fe(III), Co(III), Rh(III) では可視部に $d-d$ 遷移がみられる。この現象は、配位した phen, bpy の個数にはよらない。今回の Mo(III) の場合も含めてどのような場合に $d-\pi^*$ 遷移が可視部にみられるかを考察し、以下の結論を得た。

i) 吸収に関与する d 軌道の違い(3d, 4d, 5d)や金属イオンの酸化数, d 電子数とは直接的な関連は認められない。

ii) 金属イオンのイオン半径が 0.7 \AA より大きい場合、可視部に $d-\pi^*$ 遷移がみられ、 0.7 \AA より小さい場合 $d-d$ 遷移がみられる。

iii) 金属-N(phen, bpy の配位原子)の結合距離とは明確な関連はみられない。そこで金属イオンと phen あるいは bpy との相互作用をより適切に表すパラメータとして「配位原子の配位結合半径」(=「金属-N 結合距離」-「金属イオンのイオン半径」)を導入した。この値が 1.3 \AA より小さい場合、可視部に $d-\pi^*$ 遷移がみられ、大きい場合みられないという明確な違いがみられた。

第 5 章 可視部吸収スペクトルに対する溶媒効果

この章では本研究で合成した錯体の可視部の吸収帯($d-\pi^*$ 遷移)に対してみられた溶媒効果について述べた。比較のため $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$, シス- $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{phen})_2]^+$ (以上対象吸収帯は $d-\pi^*$ 遷移)およびシス- $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{phen})_2]^+$ (対象吸収帯は $d-d$ 遷移)について調べた。そして錯体の構造(モノ型, ビス型, トリス型)や吸収帯の性格($d-\pi^*$ 遷移, $d-d$ 遷移)との関連を考察した。6 配位八面体型錯体の可視部の吸収帯に対する溶媒効果についてはいくつかの研究があるが、

このような立場からの報告はない。

本研究で用いた溶媒は次の通りである。0.1M HX($X^- = Cl^-$, Br^-)あるいは水、メタノール、エタノール、酢酸、2-プロパノール、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、ジクロロメタンである。得られた結果をまとめると以下の通りである。

i) 吸収スペクトルの基本パターンおよび強度には大きな変化はない。

ii) トリス型錯体 $[Ru^{II}(bpy)_3]^{2+}$ 以外のすべての錯体で吸収極大位置に顕著な溶媒効果がみられた。

iii) ビス型錯体では誘電率との間に相関関係がみられた。一方、モノ型錯体では関連は認められなかった。

iv) 種々の経験的溶媒パラメータのうち、極性パラメータである Z 値および E_T 値と正の相関関係がみられた。ビス型錯体においてはプロトン溶媒と非プロトン溶媒で別の相関関係がみられた。一方モノ型錯体でも非プロトン溶媒に対しよい相関を示した。

以上の結果は次のように考察できる。

i) 分子内に双極子をもつことが溶媒効果を示すことに必要である。

ii) 錯イオンの基底状態の双極子モーメントが励起状態より大きいことがわかった。このことを $d-\pi^*$ 遷移に伴う分子内分極と関連させ分子レベルで考察した。

iii) Z 値、 E_T 値との間にみられた2本の直線関係を配位ハロゲン化物イオン部位と溶媒との水素結合を考えることにより説明した。

本研究のまとめ

最後に本研究の要点をまとめた。

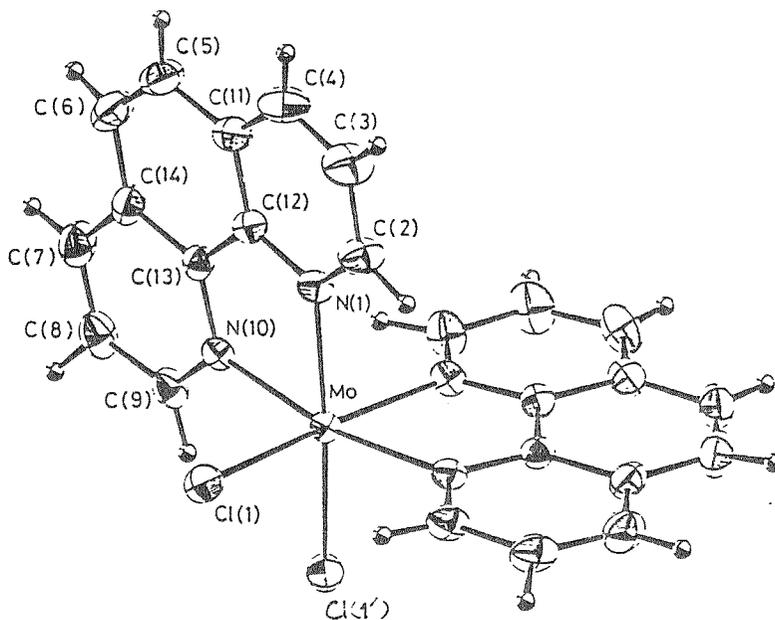


図1 シス- $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{phen})_2]^+$ の構造

結合距離/Å

Mo—Cl(1) 2.396

Mo—N(1) 2.168

Mo—N(10) 2.160

結合角/°

Cl(1)—Mo—Cl(1') 92.89

N(1)—Mo—N(10) 76.6

Cl(1)—Mo—N(1) 89.2

論文審査の結果の要旨

モリブデンは酸化還元反応を生じやすく、いろいろなイオン価をとるが、3価イオンは不安定で、その化合物の性質を明らかにすることの重要性が指摘されながら、研究のおくれた対象であった。本論文は、モリブデン(III)イオンの錯体中における電子状態を調べる目的で、表記のような新化合物を合成し、その吸収スペクトルの帰属および溶媒効果の測定に基づき、モリブデン(III)錯体の特性解明をめざしたものである。全部で5章よりなるが、第1章ではモリブデン(III)錯体に関する従来の研究を調査し、問題点を指摘するとともに、1,10-フェナントロリンおよび2,2'-ビピリジン錯体の重要性、ことに他元素イオンの錯体との比較に際しての有用性を指摘した。このような観点に立って本研究計画を立案した経過がのべられている。

第2章は錯体の合成ならびに新錯体の同定についてのべたものである。空気に対してきわめて敏感なモリブデン(III)化合物を扱うにはシュレンク管などの特殊器具を用いたこと、合成方法としてはいわゆる希釈法により、つねに配位子をモリブデンに対し大過剰に用いて始めて純錯体8種の新合成に成功したことが示されている。さらに元素分析、赤外吸収スペクトル、磁気モーメントの測定により化合物を同定した経過が報ぜられている。

第3章は合成した新錯体のうちシス[Mo^{III}Cl₂(phen)₂]Cl・4H₂Oの単結晶を用いてX線回折実験を行い、結晶構造を決定したことをのべたもので、結合距離、結合角などの特色が示されている。

第4章は可視・紫外部を中心とする電子スペクトルの測定結果、ならびに電子遷移の帰属をのべたものである。可視部から近紫外部に現れる吸収ピークのもル吸光度が10⁴cm²mol⁻¹に及ぶことからそれらをd-π*遷移と帰属し、関連錯体との比較に基いてモリブデン(III)錯体の電子準位の特色を明らかにしようとした試みが示されている。

第5章は10種の溶媒を用い可視紫外吸収スペクトルの溶媒による変化を追跡した結果をのべたもので、経験的パラメーターZおよびE_Tがデータの説明に役立つこと、励起状態が基底状態にくらべ小さい双極子モーメントをもつなどの事実を指摘し、水素結合生成の有無が溶質・溶媒相互作用を特色づけていることを論じた。

このように本論文は提出者が独立した研究者としての能力と基礎知識をもつことを示しており、理学博士の学位論文として合格と認めた。