

氏名・(本籍)	こづかむねてる 小塚宗輝
学位の種類	理学博士
学位記番号	理第 771 号
学位授与年月日	昭和 59 年 11 月 28 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39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	可逆的酸素分子付加体を与えるコバルト二価錯体の振動分光法による研究
論文審査委員	(主査) 教授 岩 泉 正 基 教授 中 川 一 朗 教授 池 山 雄 作

論 文 目 次

第 1 章	序 論
第 2 章	Co(TPP)(メソテトラフェニルポルフィナトコバルト)の振動スペクトルとボルフィン・フェニル共鳴相互作用
第 3 章	Co(II)錯体と 2 原子分子付加体の振動スペクトル
第 4 章	Co(II)錯体と 2 原子分子との付加体の性質
第 5 章	1 : 1 および 2 : 1 O ₂ 付加体の生成条件
第 6 章	ジメチルグリオキシム遷移金属錯体の共鳴ラマンスペクトル
第 7 章	総 括

論文内容要旨

ヘモグロビンの酸素運搬機能は Perutz らによって分子レベルにおいて解明されている。しかし、個々の過程の物理化学的理解はまだ充分ではなく、多くのモデル化合物を用いて研究が進められている。ほとんどすべての物理化学的研究手段が動員されてきたが、これまで振動分光法は合成の確認か他の研究方法の補助手段として用いられることが多く、これによる系統的な研究はなされなかった。その理由の一つは O_2 付加体の安定性に著しい差があるためである。本研究では振動分光法に希ガスマトリクス単離法や“ミニバルブ法”を組み合わせ、通常の方法では測定不可能な単純で対称性がよく、しばしば非常に不安定な O_2 付加体の振動スペクトルを測定する方法を考案し、 $Co(TPP)O_2$ (TPP : meso-tetraphenylporphinato dianion) の O-O 伸縮振動数, $\nu(O_2)$, を軸配位塩基が存在しない状態で測定することに初めて成功した。このデータは $\nu(O_2)$ に対する軸配位塩基の効果を零に外挿したことを意味しており、同様なデータの蓄積は $\nu(O_2)$ が中心金属や平面配位子の種類や状態の変化を鋭敏に反映していることを明らかにし、振動分光法による O_2 付加体の系統的な研究を可能にした。

第 2 章では実験方法を述べ、 $Co(TPP)$ を例に希ガスマトリクス単離効果を共鳴ラマンおよび赤外スペクトルについて確かめた。また、 1243cm^{-1} のラマンバンドがフェニルモードであることを基準振動解析によって証明し、MINDO MO 計算によってポルフィン・フェニル共鳴相互作用の存在を説明した。

第 3 章には振動スペクトル、ラマンバンドの励起波長プロフィールなど実測データをまとめ、同位体分子を用いた $\nu(O_2)$ や $\nu(MO)$ (M : 金属) の実験的帰属について述べた。

第 4 章では前章にまとめたデータを中心に、最近本研究の方法で得られた新しいデータ、従来からの代表的な文献値を引用し、ESR, MO 計算などの結果を参考に、 $\nu(O_2)$ の変化を直観的に解釈した。以下にそれらを要約する。

(1) $Co(TPP)O_2$ (1278) (括弧内の数値は $\nu(O_2)$, 単位は cm^{-1}) から Hemocyanin $\cdot O_2$ (742) に至るまで $\nu(O_2)$ は連続的に変化している。このことは、例えば Co 付加体の場合、その電子状態が $Co(II) - O_2^{\cdot}$ と $Co(III) - O_2^{\cdot}$, または $Co(II) - O_2^{\cdot} - Co(II)$ と $Co(III) - O_2^{\cdot} - Co(III)$ との間で連続的に変化していることを意味している。安定な O_2 付加体については、Superoxo (1176~1122) と Peroxo (910~790) という従来の分類をほぼ適用できるが、 $Co(acacen)(n-BuNH_2)_2$ (1003) (acacen : N, N'-ethylenebis(acetylacetoniminato) dianion) など一群の O_2 付加体の存在は新しい分類の必要性を示唆している。

(2) $\nu(O_2)$ は $M - O_2$ 結合部位の幾何学的構造と電子状態によって左右され、後二者は金属、平面配位子、軸配位子の種類と性質に依存している。 $Co(TPP)O_2$ (1278, bent end-on) $>$ $Fe(TPP)O_2$ (1195, bent end-on ; 1106, side-on) $>$ $Mn(TPP)O_2$ (983, symmetric side-on), という $\nu(O_2)$ の変化は顕著な金属効果を示している。 $Fe(TPP)O_2$ は 15k で 2 つの $\nu(O_2)$ を示し、 1106cm^{-1} のバンドは $\sim 100\text{k}$ で消失し、15K に冷却すると完全に復元することが確かめられて

いる。ESRの研究から Co(TPP)の基底状態は ${}^2A_{1g} : (dxy)^2 (dxz)^2 (dyz)^2 (dz^2)^1$, $S=1/2$ であり, Mn(TPP)のそれは ${}^6A_{1g} : (dxy)^1 (dxz)^1 (dyz)^1 (dz^2)^1 \cdot (dx^2-y^2)^1$, $S=5/2$ であることがわかっている。Fe(TPP)の基底状態は $S=1$ であるが, その電子配置は確定されていない。Fe(TPP)のEHMO計算によれば3つの電子配置, ${}^3B_{1g} : (dxy)^1 (dxz)^2 (dyz)^2 (dz^2)^1$, ${}^3A_{2u} : (dxy)^2 (dxz)^1 (dyz)^1 (dz^2)^2$ および ${}^3E_g : (dxy)^2 (dxz)^{1.5} (dyz)^{1.5} (dz^2)^1$ が非常に接近したエネルギーを持ち, いずれも $S=1$ を満足する。2重項状態は end-on 型を, 3~多重項状態は side-on 型付加体を与えやすいとすれば, 上記の幾何学的構造の変化を説明できる。磁化率の温度変化の実験から HbO₂ (Oxyhemoglobin)の基底一重項状態の146cm⁻¹ 上に励起三重項状態が存在することが示され, これをよく再現する INDO MO 計算が報告されている。しかし, ab initio MO 計算はまだこの点を明確に指摘していない。

Mn(OEP) (OEP: octaethylporphinato dianion), Mn(TPP), Mn(Pc) (Pc: phthalocyanato dianion), Fe(OEP)のポルフィン骨格振動は O₂ 付加に伴って分裂するが, Fe(TPP), Fe(Pc), Fe(salen) (salen: N, N'-ethylenebis(salicylideneiminato) dianion), Co(II)錯体ではこのような分裂はみられない。このことは Gouterman らの EHMO 計算の結果に基づいて, Mn(II)錯体では e_g(dz²)と a_{2u}(π)軌道とのエネルギー差が小さく, 金属の面外変位(A_{2u})を通じて振電相互作用し, doming しやすい(Pseudo Jahn-Teller effect)が, Co 錯体では両軌道のエネルギー差が急に大きくなっているので doming し難いと説明できる。Fe 錯体は両者の中間であり, doming のしやすさは平面配位子の関数となっている。Mn, Fe 錯体ではこのような Pseudo Jahn-Teller 効果など O₂ 付加を安定化する“内的機構”が柔軟に作動するが, Co ポルフィン錯体ではその可能性が小さく, これが高波数の ν(O₂)として表われている。

この金属効果は2原子分子の種類によって異った表われ方をする場合がある。Co(TPP)CO (2073, bent end-on) > Fe(TPP)CO (1973, linear end-on)の ν(CO)は O₂ 付加体の ν(O₂)と同じ傾向の変化を示しているが, Co(TPP)NO (1693) < Fe(TPP)NO (1700) < Mn(TPP)NO (1760)の ν(NO)は逆の傾向の変化を示しており, Coの dz² と NOの π* 軌道の不対電子が強固な σ 結合を作り, これが他のすべての効果に優先していることを示唆している。またこれら NO 付加体はその ν(NO)の値からすべて bent end-on 型であると考えられる。

一般に ν(O₂)が高波数であるほど ν(MO)は低波数であり, またその逆も真である。この反比例の関係は CO, NO 付加体の場合にも成り立っている。

(3) Co(TPP)CO (2073) - Co(OEP)CO (2055) = 18; Co(TPP)NO (1693) - Co(OEP)NO (1675) = 18; Co(TPP)O₂ (1278) - Co(OEP)O₂ (1275) = 3 (cm⁻¹)の波数差は(TPP)と(OEP)の平面配位子としての性質に有意の差があることを示している。(TPP)ではポルフィン・フェニル共鳴相互作用のため π 共役系が(OEP)よりも広がっており, Coからの π 非局在化の効果は前者のほうが大きいと考えられるが, σ 非局在化の効果には大差ないと考えられる。従って上記の波数差は CO, NO 付加体では π-back bonding が有効に作用しているが, O₂ 付加体では Co-O₂ の π 結合性は非常に弱く σ 結合性が主要な役割を演じていることを示唆し

ている。

(4) $\text{Co}(\text{TPP})\text{O}_2$ (1278) > $\text{Co}(\text{J-en})\text{O}_2$ (1260) > $\text{Co}(\text{acacen})\text{O}_2$ (1146), (J-en : N, N'-ethylenebis(2,2'-diacetyl ethylideneaminato) dianion)。この序列は顕著な平面配位子の効果を示している。(TPP)の π 共役系は(acacen)のそれよりずっと大きく、実際Co上の正味電荷は前者のほうが小さくなっている。しかし、前項で見たようにCo-O₂の π 結合性は非常に小さいと考えられるので、d π 電子密度の差だけでは上記の波数差を説明できない。Co(II)シッフ塩基錯体のESRパラメータを説明するには基底状態と低励起状態との強い混合を考慮しなければならず、低励起状態間のエネルギー差はスピン軌道結合定数($\lambda_{\text{Co}} \simeq -400\text{cm}^{-1}$)の程度であり、dx²-y²軌道は平面配位子と σ 結合を作って大きく非安定化される($\sim 2\text{eV}$)が、dz², dxz, dyz, dxy軌道は非常に接近して存在すると考えられている。従って、Co(acacen)O₂が軸配位塩基を持たないのにSuperoxo領域の $\nu(\text{O}_2)$ を示すのはCo-O₂結合を作っているdz²がd π (dxz, dyz)軌道と深く混成し、 π 系の変化がdz²を通じてCo-O₂に伝達されるためと考えられる。Co(II)ポルフィン・O₂ではdz²とd π がやや離れているためこのような“ π - σ 伝達機構”の働きが弱く、高波数の $\nu(\text{O}_2)$ を示すのであろう。Co(J-en)O₂の $\nu(\text{O}_2)$ が高波数であるのは-COCH₃基の電子求引効果によるものである。

(5) $\text{Co}(\text{TPP})\text{O}_2$ (1278) > $\text{Co}(\text{TPP})(\text{Py})\text{O}_2$ (1143) \simeq $\text{Co}(\text{TPP})(1\text{-MeIm})\text{O}_2$ (1142); $\text{Co}(\text{J-en})\text{O}_2$ (1260) > $\text{Co}(\text{J-en})(\text{Py})\text{O}_2$ (1143) \simeq $\text{Co}(\text{J-en})\cdot(1\text{-MeIm})\text{O}_2$ (1145); $\text{Co}(\text{acacen})\text{O}_2$ (1146) > $\text{Co}(\text{acacen})(\text{Py})\text{O}_2$ (1025) \simeq $\text{Co}(\text{acacen})\cdot(1\text{-MeIm})\text{O}_2$ (1017)。この序列に顕著な軸配位子の効果をみるができる。この波数シフトは専ら σ 結合を通じて現われ、Coのdz²と軸配位塩基の σ_{L} (孤立電子対)との反結合性結合によってdz²が非安定化されるためである。

Fe(TPP)CO(1973) < Fe(TPP)(Py)CO(1980)ではFe-COの π 結合性が優勢であるため、軸配位塩基の効果はほとんど現われず、むしろ逆に $\nu(\text{CO})$ はPy(ピリジン)の付加によって高波数へシフトしている。COの5 σ は非常に弱い結合性軌道であり、Pyの付加に伴ってCOからFeへの σ -供与が減少すると $\nu(\text{CO})$ が高波数シフトする可能性がある。

Pyと1-MeIm(1-methyl imidazole)はO₂付加のpk値では大きな差を示すが、 $\nu(\text{O}_2)$ への影響は同程度である。1-MeImには弱い π 供与性がある。

(6) 2 : 1(錯体 : O₂)付加体の $\nu_{\text{s}}(\text{CoO})$ (対称伸縮振動数)は $\nu(\text{O}_2)$ の2乗の逆数に比例している。 $\nu_{\text{s}}(\text{CoO})$ と軸配位塩基のpKaとの間には直線関係があり、塩基の σ -、 π -供受性の違いによって数種類に分類される。1-MeImに π 供与性が認められる。

(7) 2 : 1 O₂付加体のCo-O₂CT遷移はCo-O-O-Co結合の2面角によって大きな影響を受ける。

(8) AB(CO, NO, O₂)付加体の $\nu(\text{AB})/\nu^*$ (ν^* : ABの自由伸縮振動数)と安定性には単純な関係がみられない。

第5章ではCo(J-en)とO₂との1 : 1および2 : 1付加体が溶液中で共存していることを見出し、両者の生成条件を検討した。1 : 1 O₂付加体の生成には高いO₂分圧、低温、溶媒の大

きな極性が有利であり、それらの効果はこの順序で優勢となる。また、 σ 供与性の大きな塩基の軸配位が 1 : 1 O_2 付加体の存在を安定化している。

第 6 章ではテトラアザマクロサイクルの一種である $[M(dmga)_2]$ (M : Pt, Pd, Ni, dmga : dimethylglyoxime) の 530~540nm バンドが分子内遷移によるものであることを、骨格振動に帰属されるラマンバンドの励起波長プロファイルから確かめ、長年の論争に終止符を打った。

第 7 章(総括)では以上の成果を要約した。

論文審査の結果の要旨

小塚宗輝提出の論文は、酸素分子を可逆的に付加したコバルト二価錯体の構造化学的問題を、ラマン散乱と赤外分光法を基に研究したもので、測定試料の調製にミニバルブ法とマトリックス単離法を組み合わせた方法を用いることにより、通常の方法では測定不可能な不安定な軸配位塩基をもたない酸素付加錯体の振動スペクトルの測定に成功、従来より広い視野で、総合的な観点から、金属-酸素間相互作用の問題にいくつかの重要な知見を得たものである。

本論文ではまず、酸素付加錯体の振動スペクトルの測定に先立ち、メソテトラフェニルポルフィナトコバルト(II)錯体, CoTPP, を用いてマトリックス単離効果を確認し、併せて同錯体の A_{1g} モードに属するバンドの基準振動解析を行った。

酸素付加体のラマン・赤外スペクトルの測定は、CoTPP と 2 種のシッフ塩基錯体について行ない、これに従来の文献データを併せ、 $\nu(O_2)$ が従来知られているよりも、より非常に広い範囲にわたり変りうること、また従来考えられていたようにそれがいわゆる peroxo, superoxo に相当する波数領域に集中しているのではなく、連続的な分布をもっていること、従って Co(II)- O_2^0 より Co(III)- O_2^- , Co(II)- O_2^0 -Co(II) より Co(III)- O_2^- -Co(III) の状態に連続的に変化していることを示した。更に $\nu(O_2)$ は M- O_2 結合部位の幾何学的構造と電子状態によって左右され、後者は金属、平面配位子、軸配位子の種類と性質に依存して顕著に変ることを示した。また 2 : 1 (錯体 : O_2) 付加体の ν_s (Co-O) (対称伸縮振動) は $\nu(O_2)$ の 2 乗の逆数に比例して変わり、それは軸配位子の配位子場強度に関連すること、2 : 1 酸素付加体の Co- O_2 CT 遷移は Co-O-O-Co 結合の 2 面角によって大きな影響を受けることなどを明らかにした。

本論文では以上のような酸素付加体の構造化学的問題に加え、N, N'-エチレンビス(2, 2'-ジアセチルエチリデンアミン)コバルト(II)錯体について、溶液中での 1 : 1 および 2 : 1 酸素付加体の生成平衡を共鳴ラマンスペクトルにより観測、両付加体の生成状態を検討した。またジメチルグリオキシムの白金、パラジウム、ニッケル錯体結晶に対し、永年分子内遷移か分子間遷移か吸収の帰属について議論されてきた 530~540nm バンドが、前者によることを、ラマンバンドの励起波長依存性をもとに結論した。

以上のように本論文は優れた研究内容を含んでおり、小塚宗輝が独立して研究活動を行な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。よって小塚宗輝提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。