

氏名・(本籍)	そと　　かわ　　ひで　　お 外　　川　　英　　男
学位の種類	理　　学　　博　　士
学位記番号	理博第　　1 0 7 5　　号
学位授与年月日	昭 和 63 年 3 月 25 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	トロポノイド鉄カルボニル錯体の電子状態に関する研究
論文審査委員	(主査) 教　　授　　籾　　野　　昌　　弘 教　　授　　伊　　藤　　光　　男 教　　授　　浅　　尾　　豊　　信 助教授　野　　沢　　庸　　則

## 論　文　目　次

第 1 章	序　　論
第 2 章	円偏光二色性, 磁気円偏光二色性の理論の概略
第 3 章	トロポノイドの磁気円偏光二色性スペクトル
第 4 章	トロポノイド鉄カルボニル錯体の絶対構造と円偏光二色性スペクトル
第 5 章	トロポノイド鉄カルボニル錯体の鉄カルボニル 1, 3 シフト
第 6 章	総　　括
付　　録	X 線結晶構造解析

# 論文内容要旨

## 第1章 序論

有機金属化合物の電子状態に関する研究は、近年盛んに行なわれている。これは、一つには、 $\pi$  電子を有する有機分子を配位子とする有機金属錯体の結合が、概して揺動的 (fluxional) であるために、熱力学的にも興味あるデータが NMR 法を中心に数多く報告されたためであろう。もう一つの原因として、分子軌道法の応用が挙げられる。R. Hoffmann と彼の共同研究者達は、拡張 Hückel 分子軌道法を有機金属化学の分野に適用し、数多くの実験結果に対し、分子軌道論的な解釈を与えて成功を収めている。しかし、この方法は、その単純さゆえに分光学的データの解釈には適用できない。最近、比較的対称性の良いサンドイッチ型の錯体の電子スペクトルが、主に半経験的分子軌道法により説明されている。しかし、一般的にこれらの電子スペクトルは、幅広く構造を持たないため、スペクトルの帰属には曖昧さが避けられない。

ところで、トロポン鉄カルボニル錯体は、1964年の R.P. Dodge による X 線結晶構造解析により、一对の光学異性体として存在することが示された。しかし、その光学分割は、極く最近になって A. Tajiri らにより成功し、円偏光二色性 (CD) スペクトルが測定された。この CD スペクトルは、幅広く明確な構造を持たない吸収スペクトルの領域に、符号の異なる幾つかのバンドを与え、吸収スペクトルの解釈に有用となる可能性を示した。また、この様な分子のキラリティ則、若しくはこれに相当する一般則はこれまで見当らず、光学活性の研究の一分野として興味ある存在である。

一方、トロポン鉄カルボニル錯体の配位子であるトロポンは、その電子スペクトルについて特に興味を持たれ、過去に幾多の研究がなされた。しかし、そのみかけの構造の単純さにもかかわらず、スペクトルの帰属には幾つかの見解の相異を残したままとなっている。

本研究では、トロポンとその誘導体の磁気円偏光二色性スペクトルを用いた電子スペクトルの帰属、トロポノイド鉄カルボニル錯体の光学分割と絶対構造の決定、及びこれら錯体の円偏光二色性、磁気円偏光二色性スペクトルを含む電子状態に関する実験データの解釈を行なうことを目的とする。

## 第2章 円偏光二色性、磁気円偏光二色性の理論の概略

以下の章で取り扱う円偏光二色性 (CD)、磁気円偏光二色性 (MCD) の理論の概略を示し、以下の章における議論の基礎とした。

## 第3章 トロポノイドの磁気円偏光二色性スペクトル

トロポンとその誘導体の磁気円偏光二色性 (MCD) スペクトルを測定し、これに基づいてこれらの電子スペクトルの帰属を行なった。MCD スペクトルから得られた Faraday B 項の値と、理論計算との一致は良好であり、満足に値するものであった。また、特にトロポン誘導體

の置換基の共鳴効果を、Faraday B 項の大きさと遷移モーメントの方向に関連づけることができた。

#### 第 4 章 トロポノイド鉄カルボニル錯体の絶対構造と円偏光二色性スペクトル

トロポン、ジヒドロトロポン、ホモトロポン、及びこれらの誘導体の鉄カルボニル錯体の光学分割を、HPLC と光学異性体分離カラムを用いて行ない、円偏光二色性 (CD) スペクトルを測定した。二つの錯体につき、光学活性体の単結晶を作製し、X 線結晶構造解析を行なうことにより、それらの絶対構造を決定した。また、これらの錯体から反応で種々の錯体を誘導することにより、取り扱った殆どの錯体の絶対構造を決定した。

ホモトロポン鉄カルボニル錯体の配位子である、2, 3 ホモトロポンは、それ自身光学活性体である。この化合物の CD スペクトル及び CNDO/S 法による理論的旋光強度の計算値から予測した絶対構造と、この鉄カルボニル錯体の X 線結晶構造解析の結果から得られた絶対構造は一致した。従って、ホモトロポンの CD スペクトルの、CNDO/S 法による解釈は正しいことが実証された。また、ホモトロポンは基底状態において、三員環とカルボニルに関して逆向きの構造を取っている可能性が大きいことが示された。

次に、錯体の CD スペクトルについて考察を加えた。配位子のトロポノイド部分が類似の  $\pi$  電子構造を有する錯体では、CD スペクトルと絶対構造との間に良い相関が見られた。すなわち、配位子トロポノイドの  $\pi$  電子系と鉄カルボニルの立体的配置が同じ錯体は、同じ CD スペクトルのパターンを示すこと、及びこの CD スペクトルに対する周囲の  $\sigma$  結合系の不斉の場の影響は極めて小さいことが明らかとなった。更に、錯体の CD スペクトルにつき、CNDO/S 法により帰属を試みた。その結果、錯体の CD スペクトルのうち、最も低波数側のバンドはいずれも鉄の  $d \rightarrow d$  遷移、あるいはトロポノイドから鉄への CT (電荷移動) 遷移、若しくはこれらの混じりと考えられた。それ以外のバンドは、主にトロポノイド内部の遷移に帰属された。

#### 第 5 章 トロポン鉄カルボニル錯体の鉄カルボニル 1, 3 シフト

トロポン鉄カルボニル錯体の興味深い性質である、鉄カルボニル 1, 3 シフトについて、実験と理論計算の両面から取り扱った。2-アシルオキシトロポンの場合、アシルオキシ基の分子内転位がかなり低い活性化エネルギーで起こることが、S. Masamune らにより報告されている。しかし、この現象は鉄カルボニル錯体の場合には起こらず、もっぱら鉄カルボニル 1, 3 シフトのみが起こることが、光学分割と CD スペクトルの方法によって明らかとなった。鉄カルボニル 1, 3 シフトの活性化エネルギーは、特定の反応経路を仮定することで、Pseudo-potential ab initio MO 法によりほぼ再現され、仮定した経路の妥当性を裏付けることができた。更に、鉄カルボニル 1, 3 シフトの前後の状態のエネルギー差を実験的に見積った。このエネルギー差は、シフトの際の活性化エネルギーに比較すればかなり小さい値であった。また、全ての置換基の場合に、シフト後の状態がシフト前の状態より不安定であることが示された。何故、

この様な現象が起こるかを，単純な拡張 Hückel 分子軌道法によって定性的に説明できた。

## 第 6 章 総括

第 3 章，第 4 章，第 5 章で得られた結果と考察をまとめた。

## 論文審査の結果の要旨

円偏光二色性スペクトルを示す分子またはイオンの円偏光二色性スペクトルの解釈には、キラリティ則若しくはそれに相当する一般則が用いられてきた。しかし、本研究でとりあげたトロポノイド鉄カルボニル錯体については、このようなキラリティ則が提出されていない。最近、これらのトロポノイド鉄カルボニル錯体の光学分割に旗野、田尻、浅尾等が成功し、更に著者により、多くの関連するトロポノイド鉄カルボニル錯体の光学分割が成功し、X線結晶構造解析が進められ、20余種のこれらのトロポノイド鉄カルボニル錯体の円偏光二色性スペクトルを解釈する一般的なキラリティ則が著者により確立した。

一方、トロポノイドの電子スペクトルについて過去に幾多の研究がなされてきたが、その電子スペクトルの帰属には幾つかの見解の相異が残されていた。

著者は多くのトロポノイド化合物の磁気円偏光二色性スペクトルを測定し、種々の分子軌道近似計算によりその測定結果を説明することに成功した。

ここでえられた分子軌道近似計算の結果をふまえ、著者によって確定したトロポノイド鉄カルボニル錯体の絶対構造を用いて、著者は円偏光二色性スペクトルの分子軌道論的解釈を試みた。理論と実測とは良好な一致を示し、著者の提案したキラリティ則の理論的背景が明確化した。

第一章の序論に続き、第二章では本研究で用いた円偏光二色性、磁気円偏光二色性分光の理論の概略がのべられている。次に、第三章では、トロポノイドの磁気円偏光二色性スペクトルとその理論的吟味がのべられている。ここで、特にトロポノイドの置換基の共鳴効果を、Faraday B項の大きさと遷移モーメントの方向に関連づけることに成功したことは意義深い。第四章では多くのトロポノイド鉄カルボニル錯体の絶対構造と円偏光二色性スペクトルとの関連が、実験、理論の両面から論じられた。特に、錯体の円偏光二色性スペクトルの符号は配位子トロポノイドの $\pi$ 電子系と鉄カルボニルとの立体配置によって決定されるという実験事実は重要であり、ここでこの種の化合物群に適用できるキラリティ則が確立した。第五章では鉄カルボニル1, 3シフトについて実験及び理論計算の結果がのべられている。この研究により、反応経路が明確になった。第六章では、本研究の結果と考察がまとめられている。

著者はX線結晶構造解析により、数種のトロポノイド鉄カルボニル錯体の絶対構造を明らかにし、それらから誘導される化合物、関連する化合物20余種の立体構造及びそれらの化合物群の円偏光二色性スペクトルを解析した。この結果、「これら錯体の円偏光二色性スペクトルは配位子トロポノイドの $\pi$ 電子系と鉄カルボニルとの立体配置によって決定される」という一般的に拡張できるキラリティ則を確立した。この研究成果はこの分野の研究に重要な貢献をもたらした。これらは著者が自立して研究活動を行うに必要な高度の能力と学識を有することを示すものである。よって、外川英男提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。