

論文内容要旨 (和文)

平成19年度入学 大学院博士後期課程 生体センシング機能工学専攻

生体内分子計測科学分野

学生番号 07522041

氏名 MD.KUDRAT-E-ZAHAN



(英文の場合は、その和訳を () を付して併記すること。)

論文題目 Identification of Nickel(II) Acetylacetonate Derivatives by Electronic Spectra.

(電子スペクトルによるアセチルアセトナトニッケル(II)誘導体の識別)

本研究では、ニッケル(II)錯体の溶液中の構造を特定する事を目的としました。この目的の為に、電子スペクトルを分析し、金属錯体のエネルギー準位を調べました。また、アセチルアセトナトニッケル(II)錯体のシス/トランス異性体と電子スペクトルとの関係を見いだしました。

第1章では、はじめに、電子スペクトルとニッケル(II)錯体のシス/トランス異性体と理論的に予測されるスペクトルの関係について詳細に研究しました。次に、理論的に予測される関係を溶液中のビス(アセチルアセトナト)ニッケル(II)錯体に適用しました。関係に基づいて、スペクトルをガウス関数解析で分析しました。スペクトル成分のシミュレーションは半面对称を用いたAOM計算でおこないました。関係に従い、トランス異性体はアセトン、ピリジン、メタノールのようないくつかの溶媒にみられました。これに対し、シス異性体は *N,N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミドのようないくつかの溶媒にみられました。この関係は、溶液中でビス(アセチルアセトナト)ニッケル(II)のシス/トランス誘導体を特定するのに有効であることを示しました。

第2章では、アルデヒド(ピバルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ヘプタナール)と酸素分子の相互作用について述べました。ピバルアルデヒドとイソブチルアルデヒドの場合、室温で可逆反応が確認されました。この現象はアルデヒドと酸素分子間の電荷移動錯体形成により説明された。ヘプタナールの場合では電荷移動錯体は形成されませんでした。このことから、カルボニル基の炭素に隣接する第2級あるいは第3級の炭素を持つアルデヒドは酸素分子とともに電荷移動複合体を形成できると考えられます。

第3章では、向山エポキシ化反応に関する反応で生成する主な錯体種について調べました。窒素条件下でのアルデヒド(ピバルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ヘプタナール)と $\text{Ni}(\text{acac})_2$ のスペクトルシフトを調べたところ、3つ全ての場合にスペクトルシフトがみられました。これに対して酸素条件下ではスペクトルシフトはピバルアルデヒドとイソブチルアルデヒドではみられたが、ヘプタナールではみられませんでした。ピバルアルデヒドもイソブチルアルデヒドも、向山エポキシ化反応で有効であることが知られています。このことから、アルデヒドと酸素との電荷移動複合体が $\text{Ni}(\text{acac})_2$ との活性種の形成を導くと考えられます。

(10pt 2,000 字程度 2 頁以内)

論文内容要旨 (英文)

平成19年度入学 大学院博士後期課程 生体センシング機能工学専攻

生体内分子計測科学分野

学生番号 07522401

氏名 MD.KUDRAT-E-ZAHAN



論文題目 Identification of Nickel(II) Acetylacetonate Derivatives by Electronic Spectra.

The purpose of this study was to identify the structures of nickel(II) complexes in solution. For this purpose, electronic spectra were analyzed to obtain the energy levels of the metal complexes. A relationship was derived between electronic spectra and geometrical features of *cis/trans* isomers of Ni(II) complexes.

In chapter 1, firstly, a detailed study was reported on the theoretical expected relationship between electronic spectra and geometrical features of *cis/trans* isomers of Ni(II) complexes. Then, the theoretically expected relationship was applied on the derivatives of bis(acetylacetonato)nickel(II) complex in solution. Based on the relationship, the spin-allowed bands were analyzed by Gaussian curve analysis. Simulation of the spectral components were described on the basis of angular overlap model (AOM) calculation using hemihedral symmetry. According to the relationship, *trans*-isomers were found in several solvents such as acetone, pyridine, and methanol. Whereas, *cis*-isomers were found in several solvents such as *N,N*-dimethylformamide, *N*-methylformamide, and *N,N*-dimethylacetamide. The relationship was found to be efficient for identifying the *cis/trans* derivatives of bis(acetylacetonato)nickel(II) in solution.

In chapter 2, investigation was reported on interaction of aldehydes (pivalaldehyde, isobutyraldehyde, and heptanal) with molecular oxygen. In the case of pivalaldehyde and isobutyraldehyde, reversible reactions were observed under oxygen at room temperature. The phenomenon was explained by contact charge transfer (CCT) complex formation between the aldehydes and molecular oxygen. In the case of heptanal, CCT complex was not formed. It was concluded that the aldehydes having secondary or tertiary carbon next to carbonyl carbon can form CCT complex with molecular oxygen.

In chapter 3, a structural observation was reported on the dominating species in the reaction related to Mukaiyama epoxidation. A brief discussion was reported on the spectral shift of Ni(acac)₂ with pivalaldehyde, isobutyraldehyde, and heptanal under nitrogen and oxygen. Similar type of spectra were observed for Ni(acac)₂ derivatives with all three

aldehydes under nitrogen. On the contrary under oxygen, spectral shift was observed in pivalaldehyde and in isobutyraldehyde, but not in heptanal. Both pivalaldehyde and isobutyraldehyde, were well known for their catalytic ability in Mukaiyama epoxidation reaction. It was suggested that the CCT pair between aldehyde and oxygen leads to the formation of active species with $\text{Ni}(\text{acac})_2$ in epoxidation reaction.

(12pt シングルススペース 300 語程度)