

キナ酸および没食子酸の銅(II)錯体について

相沢 紘[†]・川崎無子^{††}・松尾茂樹^{††}

シクロヘキサン系配位子の金属錯体の安定性を知る目的で没食子酸およびキナ酸の銅(II)錯体の安定性について比較検討した。これらポリオキシン化合物の水溶液中における安定度を求めることは、その高い被酸化力のために極めて困難であった。没食子酸およびキナ酸の第一段の酸解離定数は 8.2×10^{-5} および 1.3×10^{-3} であり、これらの1:1銅錯体の見かけの平衡定数、 $K_1 / [H^+]^2$ 、としてそれぞれ 1.9×10^4 (pH=2.8) および 1.1×10^2 (pH=4.4) の値を得た。

実験は分光光度法により行われ、イオン強度は1.0に、測定温度は、 $25^\circ \pm 0.1^\circ\text{C}$ に保った。シクロヘキサン系もベンゼン系同様、カルボン酸の解離によって、吸収帯は短波長側へ移動した。

得られた両者の銅錯体の平衡定数を検討した結果、これらは水酸基で銅と反応しているものと考えられるが、その安定性の比較は困難である。

1 緒 言

近年配位化学の進展は目覚ましいものがあり、特に第一遷移系後半の金属イオンの性質についてはかなりよく研究され、理論的な考察も数多く取扱われている。金属錯体の安定性についても、金属イオンや配位子にまつわる種々の因子から錯体の結合の性質と関連づけて理解するようになってきた¹⁾。この場合、金属イオンおよび配位子の電気陰性度や官能基の σ および π 電子密度に、主として議論が集中する²⁾。しかし、この様にして現在まで敷衍された原理によっても必ずしも説明出来ない事実にはしばしば遭遇する。即ち、分子の構造自体に根ざした安定性に関する考察はほとんど行われていない。著者らは、配位子の形自体によって、構造自身が生ずる錯体の安定性に直接どのような影響を及ぼすかに興味をもち、まず従来安定性について余り知られていないシクロヘキサン系配位子の金属錯体から検討している。その一環として、キナ酸および没食子酸の銅(II)錯体の平衡定数を求めたので、ここに報告する。

2 実験および方法

実験は分光光度法によって行った。分光光度計として

[†]秋田工業高等専門学校 ^{††}秋田大学

1) 例えば F. J. C. Rossotti, "The Thermodynamics of Metal Complex Formation in Solution" in J. Lewis and R. G. Wilkins (Ed.), "Modern Coordination Chemistry", Interscience Publishers, New York (1960); H. Irving, H. S. Rossotti, Acta Chem. Scand. 10, 72 (1956). など参照

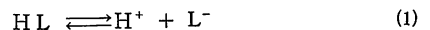
2) 例えば R. J. P. Williams, Disc. Faraday Soc. 26, 123, 184 (1958); C. K. Jørgensen, "Inorganic Complexes" Academic Press, London (1963); S. Ahrland, J. Chatt and N. R. Davies, Quart. Revs. 12, 265 (1958). など

は日立製 E P U—2 A 型のものおよび E P S—2 型自記光度計を、pHメーターには堀場一日立製 U P—1 型を使用した。測定温度は $25^\circ \pm 0.1^\circ\text{C}$ に、イオン強度は1.0に過塩素酸ナトリウムを用いて調節した。試薬はすべて市販特級品を使用し、キナ酸および没食子酸はそのまま水に溶かして用いた。これらの水溶液は温度、放置時間、直射光などによって変化するので、常に新鮮な溶液を使用し、保存には注意を払った。なお、使用したキナ酸は I—型であった。

配位子の酸解離定数および生じた錯体の平衡定数の決定に当っては以下の方法によった。

1) 酸解離定数

配位子 HL が



(1)に従って解離するとき、その酸解離定数、 K_a 、は(2)式で表わされる。

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]x}{(a-x)} \quad (2)$$

ここで、 a および x はそれぞれ配位子の初濃度および解離した平衡濃度を表わす。また解離および未解離の配位子の分子吸光係数を ϵ_L^- および ϵ_{HL} とすれば、溶液の吸光度 A は次式で表わされる。

$$A = \epsilon_L^- x + \epsilon_{\text{HL}} (a-x) \quad (3)$$

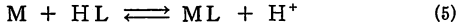
(2)式と(3)式から(4)式が導かれる。

$$\frac{a}{A - A_{\text{HL}}} = \frac{1}{\epsilon_L^- - \epsilon_{\text{HL}}} + \frac{1}{(\epsilon_L^- - \epsilon_{\text{HL}})K_a} [\text{H}^+] \quad (4)$$

従って、 $a/(A - A_{\text{HL}})$ を縦軸に、 $[\text{H}^+]$ を横軸にとり図示すれば、両者の間には直線関係が得られる。直線の縦軸をきる切片およびその傾斜から酸解離定数 K_a を求めることができる。

2) 錯体の平衡定数

錯体の平衡定数の決定には、本報告の場合 Benesi-Hildebrand 法³⁾に従った。すなわち、金属イオンMに配位子Lが反応して錯体MLが生成するものとする、



一般に錯体の平衡定数 K_1 は質量作用の法則から(6)式のように書かれる。

$$K_1 = \frac{x [H^+]}{(a-x)(b-x)} \quad (6)$$

ここで a および b は、それぞれ配位子および金属イオンの初濃度であり、 x は生じた錯体の平衡濃度である。また溶液の吸光度は(7)式で表わされる。

$$A = \epsilon x + \epsilon_M (b-x) + \epsilon_L (a-x) \quad (7)$$

ここで、 ϵ 、 ϵ_M および ϵ_L は、それぞれ錯体、金属イオンおよび配位子の分子吸光係数である。いま、金属イオンの濃度が配位子の濃度比べ大過剰であるとすると、 $b \gg x$ になるので、(6)、(7)式より(8)式の関係式が得られる。

$$\frac{a}{A - A_M - A_L} = \frac{1}{\epsilon - \epsilon_M - \epsilon_L} + \frac{1}{(\epsilon - \epsilon_M - \epsilon_L)K_1} \cdot \frac{[H^+]}{b} \quad (8)$$

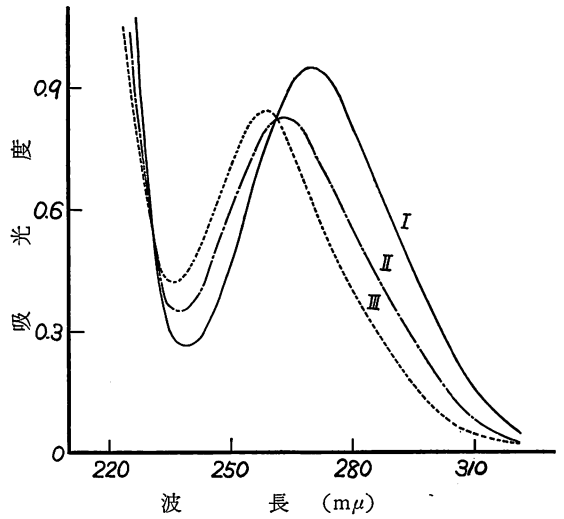
ただし $A_M = \epsilon_M \cdot b$, $A_L = \epsilon_L \cdot a$

従って、 $[H^+]$ と $a/(A - A_M - A_L)$ の関係式を図示するとき、もし錯体が1:1であるならば、直線関係が得られねばならない。したがって直線の縦軸をきる切片から $1/(\epsilon - \epsilon_M - \epsilon_L)$ を、直線の傾斜から $1/(\epsilon - \epsilon_M - \epsilon_L)K_1$ が得られるはずである。これらの値から平衡定数 K_1 および錯体の分子吸光係数 ϵ を求めることができる。

3 結 果

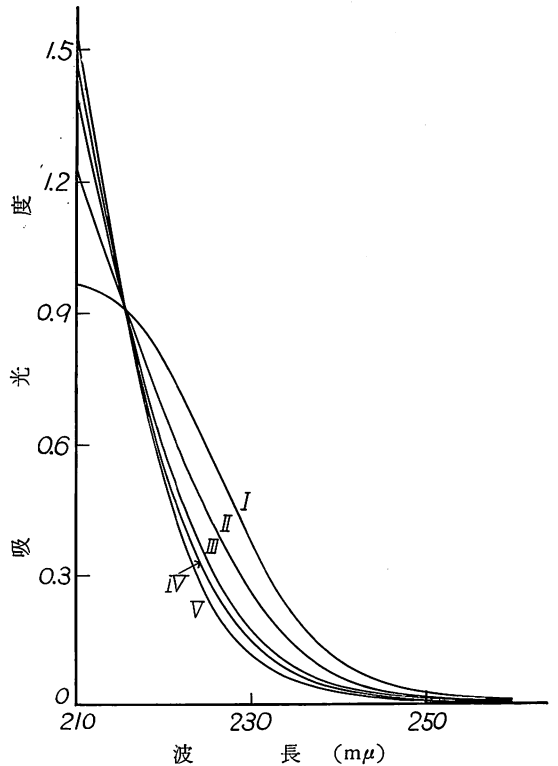
没食子酸の吸収スペクトルを図示すると図1のようになる。図の曲線Iは未解離の没食子酸の吸収であり、270 m μ を中心とした吸収帯が見られる。溶液の酸性度がpH3.0からpH5.1まで上昇するにつれて、曲線はIIを通じてIIIまで変化する。pHが5.3にもなれば、吸収極大は短波長側に移動し259 m μ に表われる。没食子酸の濃度は 1.0×10^{-4} mol/l で、イオン強度は過塩素酸ナトリウムで1.0にたもって行った。図中231 m μ および261 m μ に等吸収点が見られるが、これより溶液中には二つの化学種しか存在せず、第2段の解離によるイオン種の存在は実質上認められないと言ってよい。

つぎにキナ酸の吸収は図2に見られるように、吸収極大は遠紫外部に表われ、210 m μ 以上では吸収帯のすその



没食子酸: 1.0×10^{-4} mol/l
pH I: 3.0, II: 4.3, III: 5.1

図1 没食子酸の吸収曲線に対する酸性度の影響



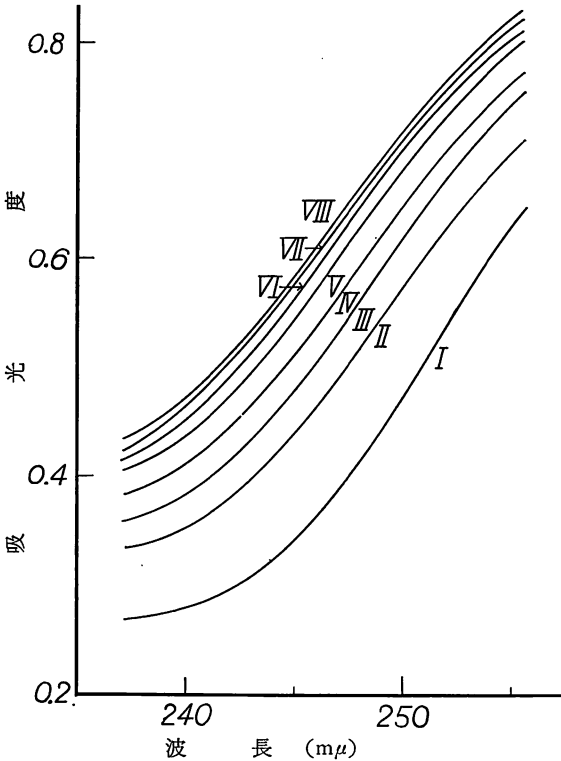
キナ酸: 1.0×10^{-2} mol/l
pH I: 2.1, II: 3.1, III: 3.3, IV: 3.5, V: 3.9

図2 キナ酸の吸収曲線に対する酸性度の影響

3) H.A. Benesi, J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc. 71, 2703 (1949).

変化しか見られない。図で明かないように、キナ酸の場合も pH を 2.1 から 4.0 まで上げた場合、最長波長側に現われる吸収帯は短波長側に移動した。

以上の結果を基にして、2-1) に記した方法で没食子酸およびキナ酸の酸解離定数を求めてみた。没食子酸については、その初濃度を $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ とし、溶液の酸性度を pH 1.7 から pH 5.8 まで変化させて吸光度を測



没食子酸: $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$
 pH I : 3.0₃, II : 4.0₃, III : 4.3₃,
 IV : 4.5₃, V : 4.8₂, VI : 5.3₁,
 VII : 5.6₂, VIII : 5.8₂

図3 没食子酸の吸収の酸性度による変化

定した。イオン強度は 1.0 にたもち、 $25^\circ \pm 0.1^\circ \text{C}$ で測定を行った。図 3 の pH 1.7 から pH 3.0 までは吸収が実験誤差の範囲内で一致したので、pH 3.0 までは没食子酸が解離していないと見なし得る。図には pH 3.0 から pH 5.8

表 1 没食子酸の酸解離定数

| 波長 (mμ) | 酸解離定数 ($\times 10^{-5}$) |
|---------|----------------------------|
| 240 | 7.3 ₄ |
| 243 | 7.6 ₅ |
| 245 | 9.2 ₀ |
| 250 | 8.3 ₉ |
| 252 | 8.5 ₅ |
| 255 | 8.2 ₂ |

平均 $(8.2 \pm 0.9_7) \times 10^{-5}$

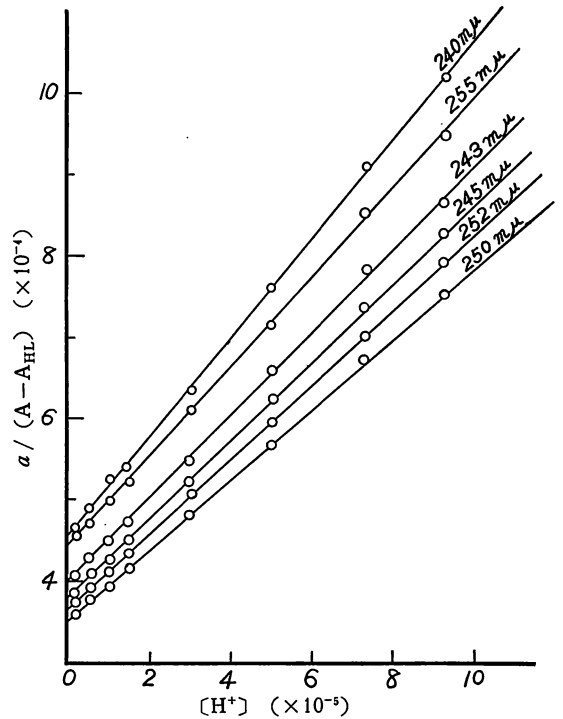


図4 没食子酸の酸解離定数の決定

までの吸収を示す。これより、 $a/(A - A_{HL})$ と $[H^+]$ との関係を図示したのが図 4 である。240 mμ から 255 mμ までの波長範囲で酸解離定数を計算すると表 1 のようになり、平均値として $(8.2 \pm 1.0) \times 10^{-5}$ を得た。

つぎに、全く同様にキナ酸の第一段の酸解離定数を求めた。図 2 の pH 2.1 から pH 4.0 の曲線で 220 mμ から 232 mμ の波長範囲に於ける吸収値を使って、 $a/(A_{HL} - A)$ と $[H^+]$ の値を両軸にとると図 5 に見られるような直線関係を得た。この直線の縦軸をきる切片および傾斜から、以前と同様にキナ酸の酸解離定数を求めると表 2 のようになり、平均値として $(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ を得た。

表 2 キナ酸の酸解離定数

| 波長 (mμ) | 酸解離定数 ($\times 10^{-3}$) |
|---------|----------------------------|
| 220 | 1.2 ₁ |
| 222 | 1.2 ₅ |
| 224 | 1.2 ₅ |
| 226 | 1.2 ₆ |
| 228 | 1.2 ₈ |
| 230 | 1.3 ₁ |
| 232 | 1.3 ₈ |

平均 $(1.2_8 \pm 0.1_0) \times 10^{-3}$

さらに、著者らは没食子酸およびキナ酸と銅 (II) イオンとの間に生ずる 1 : 1 錯体の見かけの平衡定数を求

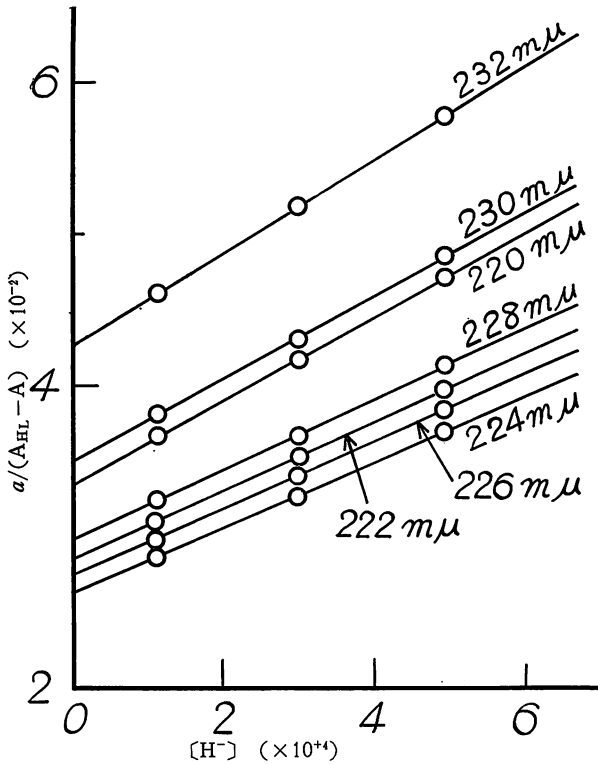
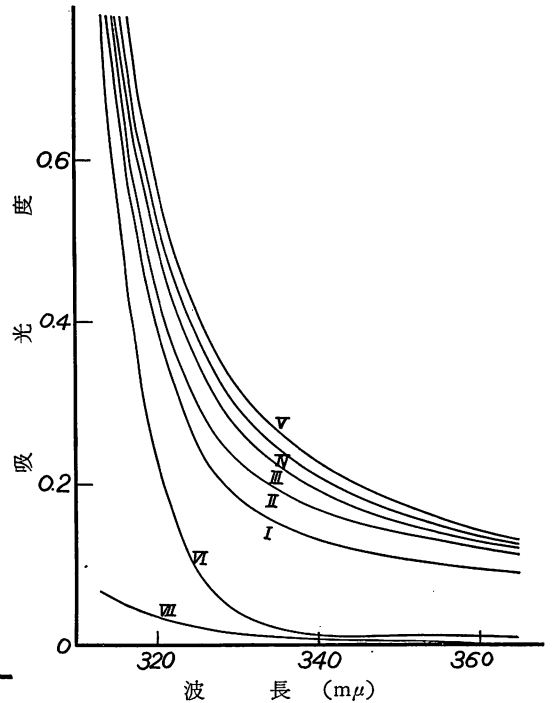


図5 キナ酸の酸解離定数の決定

めた。没食子酸に銅イオンを加えた溶液の吸収曲線を図6に挙げた。2-2)によって平衡定数を求める場合、没食子酸—銅(II)錯体および没食子酸の吸収が同じ波長範囲に表われるため配位子の濃度を大にすることができない。実験は銅イオンを大過剰に加えて行った。没食子酸の濃度を $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ に一定にし、これに対して銅の濃度を $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ から $6.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ まで変化させた吸収が図6の曲線Iより曲線Vまでである。没食子酸—銅(II)錯体の吸収帯は325mμ附近を中心として表われる。溶液の酸性度はいずれも pH2.8に、イオン強度は過塩素酸ナトリウムで1.0に調節し、測定は $25^\circ \pm 0.1^\circ \text{C}$ でおこなった。なおpHの調節には水酸化ナトリウム及び過塩素酸を使用した。参考のため同一酸性度に於ける没食子酸の吸収および銅イオンだけの吸収を曲線VI, VIIに合わせ示しておいた。図6の各曲線から、 $a / (A - A_M - A_L)$ と $1/b^{*1}$ との関係を図示すると図7のようになり、両者の間に満足すべき直線関係が得られた。これから没食子酸—銅(II)錯体の見かけの平衡定数 K_{iap}^{*1} を求めると表3のようになる。平均値として $(1.9 \pm 0.4) \times 10$ を得た。



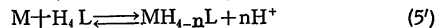
銅(II) 没食子酸
 I : $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
 II : 3.0×10^{-2} " , " "
 III : 4.0×10^{-2} " , " "
 IV : 5.0×10^{-2} " , " "
 V : 6.0×10^{-2} " , " "
 VI : 0 " , " "
 VII : 1.0×10^{-1} " , 0 "

図6 没食子酸—銅(II)溶液の吸収曲線

表3 没食子酸—銅(II)錯体の見かけの平衡定数

| 波長 (mμ) | 見かけの平衡定数(×10) |
|------------------------------|------------------|
| 320 | 1.6 _s |
| 325 | 1.6 _s |
| 330 | 1.9 _s |
| 335 | 2.3 _s |
| 平均 $(1.9 \pm 0.4) \times 10$ | |

*1 没食子酸が銅(II)と反応してキレートをつくる時、どの官能基で結合するかにより、遊離するプロトンの数は異なる。従って(5)式は厳密には次のように書かねばならない。



ここでnは0, 1, 及び2の値をとり得る。従って1:1の錯体の構造を良く知らねば、図7の横軸を、 $1/b$, $[H^+]/b$, $[H^+]^2/b$ の何れにしてもよいかわからない。それ故、本来の平衡定数を正確に求めることは難しいので、 $a / (A - A_M - A_L)$ と $1/b$ との関係より図的に $K_1 / [H^+]^2$ を求め、これを見かけの平衡定数と呼ぶことにし、以後 K_{iap} と書く。

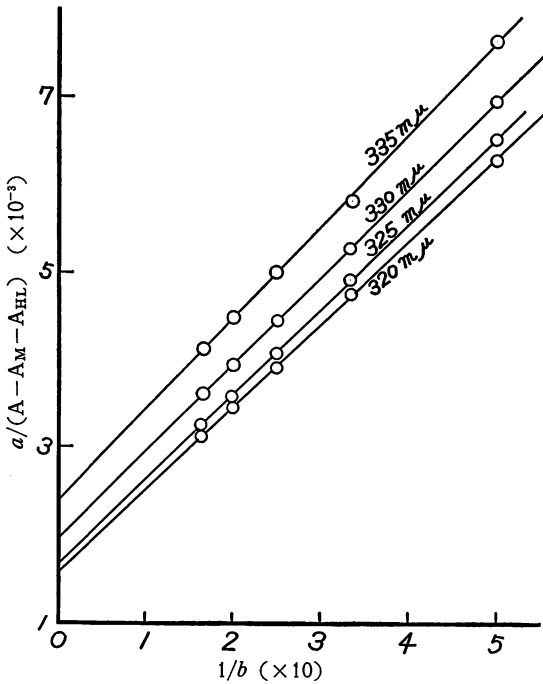
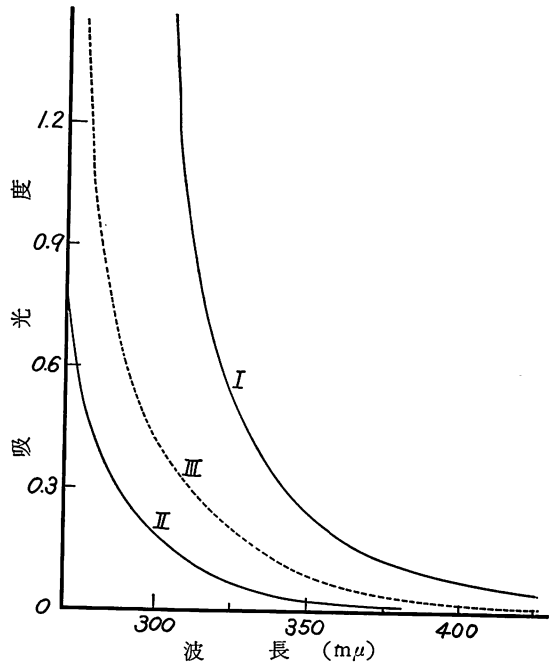
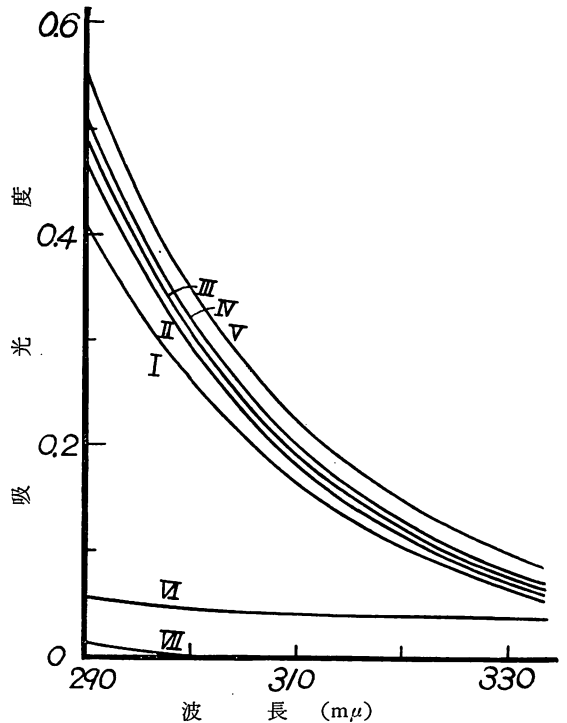


図7 没食子酸の銅(II)錯体の平衡定数の決定

つぎにキナ酸に銅(II)を加えた溶液の吸収を図8の曲線Iにあげた。キナ酸および銅(II)の濃度はそれぞれ $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ および $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ であり、溶液のpHは4.5であった。曲線IIは銅イオンのみの吸収であり、いま反応に消費された銅(II)イオンの量を無視すればキナ酸—銅1:1錯体にはほぼ近い吸収が得られる(曲線III)。図から見られるように錯体の吸収はもとの銅(II)およびキナ酸の吸収とは顕著に異なる。キナ酸—銅錯体の平衡定数を求める際、キナ酸の吸収が妨害しないので、この場合はキナ酸を大過剰に加えて前述のBenesi-Hildebrandの方法に従って求めた。^{*2} すなわち、銅の濃度を $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ に一定にし、キナ酸の濃度を $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ から $6.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ まで変化させたときの吸収曲線を測定した。pHは4.3に調節した。この場合も溶液のイオン強度は1.0に、測定温度は $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$ にたもっておこなった。図9の曲線Iから曲線Vまでがこれであり、曲線VIおよび曲線VIIは同一酸性度に於ける配位子および銅だけの溶液の吸収である。これより $a/(A - A_M - A_L)$ と $1/b$ とを両軸にとり図示すると図10のような関係が得られ、実験誤差の範囲内で測定点はよく直線に載っ



銅(II) キナ酸
 I : $10_0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, $1.0_0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
 II : " " , 0 "
 III : 曲線Iより曲線IIを差引いたもの
 図8 1:1 キナ酸—銅(II)溶液の吸収



*2 金属の初濃度 a を一定にし、配位子の濃度を大過剰にしても(8)式と全く同様の関係が成り立つ。その際(8)式の A_L 及び A_M は $A_L = b \cdot \epsilon_L$ 及び $A_M = a \cdot \epsilon_M$ になる。

| キナ酸 | 銅(II) |
|--|--------------------------------------|
| I : $2.0_0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ | $1.0_0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ |
| II : $3.0_0 \times 10^{-2}$ | " " |
| III : $4.0_0 \times 10^{-2}$ | " " |
| IV : $5.0_0 \times 10^{-2}$ | " " |
| V : $6.0_0 \times 10^{-2}$ | " " |
| VI : $4.0_0 \times 10^{-2}$ | 0 |
| VII : 0 | $1.0_0 \times 10^{-3}$ |

図9 キナ酸—銅(II)溶液の吸収曲線

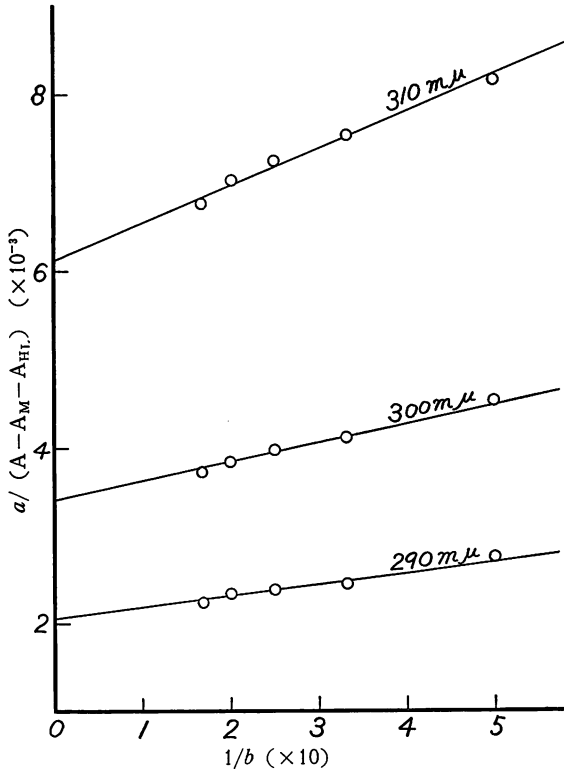


図10 キナ酸—銅(II)錯体の平衡定数の決定

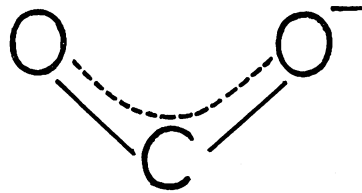
た。これから求めた見かけの平衡定数を表4に示した。平均値として $(1.1 \pm 0.1) \times 10^2$ を得た。

| 波長 (mμ) | 見かけの平衡定数 (1×10^2) |
|------------------------------------|------------------------------|
| 290 | 1.1 ₀ |
| 300 | 1.2 ₂ |
| 310 | 1.1 ₀ |
| 平均 $(1.1_4 \pm 0.0_6) \times 10^2$ | |

4 考 察

図2および図3に見られるように、キナ酸および没食子酸はそれぞれpH3およびpH4付近を中心としてよく解離する。没食子酸の吸収帯はpHの上昇とともに短波長側に移動し、270mμを中心とする未解離の吸収帯は、

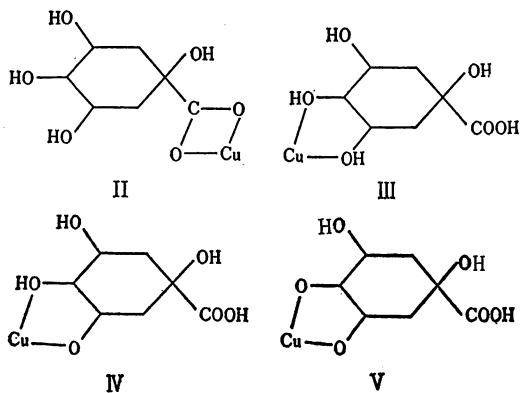
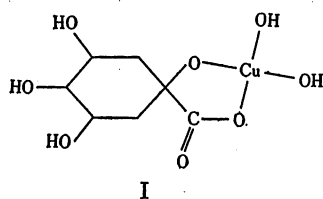
pH5以上にもなるとほとんど消滅して、同時に260mμ以下に新しい吸収帯が表われる。没食子酸は一個のカルボキシル基と三個の水酸基を解離し得るが、このような吸収帯の青色移動はカルボキシル基の解離によるものと考えられる。これはベンゼン系配位子全体に見られることであり、試薬の解離によって吸収帯が短波長側に移ることはカルボン酸の解離の場合に起る特異の現象である。著者らは共鳴状態の異なるナフトレン核やトロポロン類のようなノンアルタナントの化合物に於いても、またフラバノン類のように異節環状化合物のときにも同様の現象を呈することを以前に経験している。恐らくカルボキシル基のプロトンの解離に伴い、



のような共鳴をおこして、C—O結合が短縮するため吸収が短波長側に移動し、N→π遷移と同様の結果を呈すると考えられる。水酸基のプロトンが解離する場合には、吸収帯は長波長側に移動するのが常であり、青色移動する例を未だ著者らは知らない。非共役系であるシクロヘキサン化合物のキナ酸の場合もカルボン酸のプロトンの解離によって短波長側に移動した。飽和鎖状化合物のカルボン酸の場合にも、同様の現象が見られる。⁴⁾カルボキシル基の解離にもなって、飽和、不飽和の区別なく、吸収帯は短波長側に移動する点興味深い。

さて、これらの配位子が銅(II)に配位するとき、どの官能基が銅と結合するか、またその結合状態についても考える必要がある。中原⁵⁾はキナ酸の銅(II)キレートとしてカルボキシル基と水酸基が共に結合に与えるIの構造のものを紹介している。さらにカルボキシル基のみで結合する構造IIのものも考えられる。また、このキレートが異なる位置にある二つの水酸基の配位によって生じたとする構造IIIのものであるとTimberlake⁶⁾は報告している。この場合は結合に与る二つの水酸基は配位してもプロトンはそのキレート内に残しているが、そのうち一つだけが解離している構造IVび両方とも解離している構造Vのキレートを考えてもよい。

4) 相沢紘・松尾茂樹—日本化学会第16回錯塩化学討論会講演(1966.12. 講演要旨集 p70), 投稿準備中。
 5) “化学大辞典”vol. 2 p.760 (1960)共立出版。
 6) C.F. Timberlake, J.Chem.Soc., 1959, 2795.



第3章で求めたキナ酸及び没食子酸の銅(II)錯体の見かけの平衡定数 K_{Iap} から各々の場合の本来の平衡定数 K_1 を求めると次のようになる。

1) IIIのように錯体生成の際に水酸基からプロトンがはずれない場合には1:1錯体の見かけの平衡定数の値がそのまま本来の平衡定数の値と一致する。

$$\text{キナ酸-銅(II)錯体} \quad K_1 = K_{Iap} = 1.1_4 \times 10^2$$

$$\text{没食子酸-銅(II)錯体} \quad K_1 = K_{Iap} = 1.9_0 \times 10$$

2) II, IVのように錯体が形成される際に一つのプロトンがはずれる場合は

$$\text{キナ酸-銅(II)錯体} \quad K_1 = K_{Iap}[\text{H}^+] = (1.1_4 \times 10^2) \times (4.4_0 \times 10^{-9}) = 5.0_0 \times 10^{-7}$$

$$\text{没食子酸-銅(II)錯体} \quad K_1 = K_{Iap}[\text{H}^+] = (1.9_0 \times 10) \times (1.4_0 \times 10^{-3}) = 2.7_4 \times 10^{-2}$$

となる。

3) I, Vのように二つともプロトンがはずれる場合は

$$\text{キナ酸-銅(II)錯体} \quad K_1 = K_{Iap}[\text{H}^+]^2 = (1.1_4 \times 10^2) \times (1.9_0 \times 10^{-9}) = 2.2_7 \times 10^{-7}$$

$$\text{没食子酸-銅(II)錯体} \quad K_1 = K_{Iap}[\text{H}^+]^2 = (1.9_0 \times 10) \times (2.0_7 \times 10^{-6}) = 3.9_4 \times 10^{-5}$$

となる。

これからキナ酸及び没食子酸の1:1銅キレートのはれが安定であるか考えてみると、いまIIIに相当する1:1錯体が生じるときは、得られた平衡定数はそのまま安定度定数となり、キナ酸錯体の方が安定であることになる。次にカルボキシル基だけで配位しているIIを考

えると、この場合は著者の得たカルボキシル基の酸解離定数を使って次のように、それぞれの1:1錯体の安定度定数が求められる。

キナ酸-銅(II)錯体

$$k_1 = \frac{K_{Iap}[\text{H}^+]}{K_{a1}} = \frac{5.0_2 \times 10^{-3}}{1.2_8 \times 10^{-3}} = 3.9_2$$

没食子酸-銅(II)錯体

$$k_1 = \frac{K_{Iap}[\text{H}^+]}{K_{a1}} = \frac{2.7_4 \times 10^{-2}}{8.2_3 \times 10^{-5}} = 3.1_8 \times 10^2$$

これによれば没食子酸錯体の方がキナ酸のそれに比べて安定になる。しかし、IIの場合には近接する水酸基のためにキナ酸のカルボキシル基が電離しやすくなる点を考慮に入れば、シクロヘキサン環及びベンゼン環に由来する錯体の安定性にまで演繹することは無理である。

キナ酸はIIの構造よりもIの構造で、より安定な錯体をつくり易いように考えられる。この1:1錯体は結合角などの面である程度無理があり、固体では存在しても、溶液中で生ずるにはかなりの困難を伴うと思われる。IIの場合もIの場合もキナ酸と没食子酸で配位基の種類が異なるので、直接安定性を比較することができない。このように配位するならば、配位子としてdihydroshikimic acidの方がより比較に適している。IIとIを比較した場合、キレート環の大きさ、水酸基の強い結合力などの因子によりIIの K_1 がIに比してかなり大きいと思われる。しかし、上のように実際に得たキナ酸-銅(II)錯体の本来の平衡定数は没食子酸-銅(II)錯体のそれより小さい。このことは没食子酸がカルボキシル基で銅と反応していると仮定したとき、キナ酸のIよりも平衡定数の値が小さいと期待されるので上の事実を説明し難い。従って、没食子酸はIII~Vのように反応すると考えれば一応解釈できる。もしそうであるならば-OH, -COOHで配位するよりも、-OH, -OHで配位する方が一般にかなり配位力が強いので、キナ酸の場合も、IよりはIII以下を考えやすい。

Timberlakeの提案*3したIIIの構造は、高pHでしか、これらの水酸基が解離しがたいことを考慮に入れたとき一応納得できるけれども、この構造ではキナ酸も没食子酸も水素イオン濃度の変化によって銅との反応性は変らないはずである。これは実験結果と反するのでこの構造IIIは納得できない。

IVのように一つのプロトンがはずれないまま残ってい

*3 Näsänenら(R.Näsänen, R.Markkanen, Suomen Kem., 29 13, 119 (1956))及びYoeら(J.H.Yoe, A.L.Jones, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 19 111 (1944))も、このような構造の金属キレートの存在を提案している。

る形を Schwarzenbach も提案しているが、著者が最も普通に受け入れやすいのは V の構造である。しかし、キナ酸も没食子酸も pH を高くすると急速に酸化されるため、まだ直接的に証明できていない。キナ酸及び没食子酸の結合に与る水酸基の酸解離定数の値が、互に接近していると考えられるけれども両者の錯体の安定度定数の大きさは、そのわずかの違いによって逆転し得るので、この場合何れが安定になるかは明かでない。

著者はさらに、これら錯体の生成機構及び構造について、光度法以外の手段も並用して、明かにし、シクロヘキサン系錯化合物の安定性の問題の解明に資したい。

終りに臨み貴重なデータを御恵与下され、御指導を賜った北里大学箭内美恵子理学士に篤く御礼申し上げます。

(1965年10月日本化学会東北地方大会で一部講演)