

- 1994, Mikkabi, Japan. Elsevier Science (in press).
 27. T. Matsuno, 1995: Some consideration on carbon budget based on simple ocean models. Proceeding of the Tsukuba Carbon Cycle Workshop, 1-3 February, 1995 (submitted).

著書

- 一、松野太郎、島崎達夫、一九八一、成層圏と中間圏の大気（大気科学講座8巻）270 pp、東京大学出版会
 二、松野太郎、佐藤信夫、一九九四、計算地球流体力学（応用数学講座第8巻）119 pp、岩波書店

理学博士山寺秀雄氏の「金属錯体の分光学における山寺則の創始と配位構造の研究」に対する授賞審査要旨

各種の色を示すコバルト、ニッケルなどの遷移金属の錯体の吸収スペクトルについては柴田雄次（一九一一年）以来多くの実験的研究がある。それらのうちコバルト錯体が最もよく研究されているが、これらの錯体の可視部吸収については結晶場とよばれる配位子の静電場の違いが吸収帯の位置の違い、したがって色の違いの原因であると考えるのが一九五〇年代はじめまでは主流であった。

山寺秀雄氏は実験的根拠に基づいて、中心金属イオンと配位子との相互作用には静電相互作用だけでなく、共有結合の寄与が重要であるとの観点から、共有結合性を取り入れることができる分子軌道理論を用いてコバルト錯体の吸収スペクトルの原因を解明した（一九五六年）。次にこの考え方をさらに発展させ、二種類の配位子をもつ錯体に適用することを目指して、分子軌道理論に基づく新しい摂動理論を一九五八年に発表した。これは計算において、角関数の

部分は厳密に計算し、動径関数の部分は配位子と金属に固有な経験的パラメーターで置き換えるという簡明で実用性に富むモデルであった。これによって金属錯体の配位子置換による可視部吸収帯の移動と分裂などを予測することができた。吸収帯の移動については、樋田龍太郎が多くの実験から得た経験則（分光化学系列、一九三八—一九五八）があったが、山寺氏の理論はこれを見事に説明することができ、錯体の吸収帯の波長の予測、固体の吸収スペクトルの二色性、吸収スペクトルによる錯体の幾何構造の推定が可能になった。このモデルから導かれる錯体の吸収スペクトルに関する規則は山寺則とよばれて世界的に高く評価された。

山寺氏はまた金属錯体の可視部吸収帯のみならず、紫外部の強い吸収帯についても研究した。特に配位子Xとして塩化物イオンまたはヨウ化物イオンを含む場合の $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ イオンの吸収スペクトルの形の違いに着目し、これらの吸収帯は配位子から中心イオンへの電荷移動に起因すると考え、両者のスペクトルの違いをスピンド軌道相互作用を取り入れた考察によって明快に説明した（一九六〇年）。これも同氏の吸収スペクトルに関する顕著な業績の一つとして評価されている。

一九六五年デンマークの Schäffer と Jørgensen は、結晶場理論に代わる新しいモデルとして角重なりモデルを発表したが、これ

は山寺氏が八面体形錯体に対して適用した考え方を一般化したものである。Schäffer 自身が一九六九年の国際会議の特別講演の中で、角重なりモデルは最初山寺氏によって八面体形錯体に対して提案されたことと明言したことによって、山寺則の国際的評価はいっそう高まった。

次に山寺氏は一九五八年に提案した角重なりモデルを金属錯体の反応速度の研究に適用した。金属錯体の溶液中の配位子置換反応については、Taube の研究、Basolo と Pearson の研究などがあったが、それらには実験と一致しない部分があった。山寺氏は Basolo と Pearson による静電理論に基づく結晶場活性化エネルギーの代わりに、角重なりモデルに基づく配位子場活性化エネルギーの考えを導入した。これによる二価金属の水和イオンおよび三価金属のシアノ錯イオンについての計算の結果は実験と一致した。このように八面体形錯体の配位子置換反応速度が中心イオンの種類により著しく異なることが巧みに解明され、この分野の進歩に多大の貢献をした。その後、山寺氏は Schäffer と密接に連絡をとりながらこの角重なりモデルに基づく研究を続け、Schäffer との共著論文も発表している（一九九一年）。

山寺氏のモデルは多くの論文に引用され、また錯体化学の主な教科書にも記載されている。山寺氏の研究領域は広く、上記の研究の

他にも溶液中のイオン配合の理論的および実験的研究、X線光電子スペクトルおよび分子軌道計算による金属錯体の電子状態の研究など多岐に亘っている。

以上述べたように山寺氏の錯体化学における研究は先駆的で、しかも獨創性に富み、国の内外から高く評価されており、一九八二年には日本化学会賞を受けている。

主な論文

1. On the absorption spectra of hexamminecobalt (III) and related complex ions. H. Yamatera. *J. Inst. Polytech. Osaka City Univ.*, 5, No. 1, Ser. C, 163 (1956).
2. On the absorption spectra of substituted cobalt (III) amines. H. Yamatera. *Naturwiss.*, 44, 375 (1957).
3. Charge-transfer spectra in halogeno-substituted cobalt (III) amines. H. Yamatera. *Naturwiss.*, 44, 632 (1957).
4. On the absorption spectra of hexamminecobalt (III) and related complexes. II. Theoretical study on shifting and splitting of the first and second bands due to substitution of ligands. H. Yamatera. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 95 (1958).
5. Charge-transfer spectra in metal complexes, especially in halogenotetramminecobalt (III) ions. H. Yamatera. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 15, 50 (1960).
6. The d-d bands of hexachloroferrate (III) ion. H. Yamatera and A. Kato. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 2220 (1968).
7. Ligand field activation energy for ligand substitution in octahedral complexes. H. Yamatera. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 2817 (1968).
8. Ligand field activation energies for ligand substitution reactions of transition-metal octahedral complexes as calculated on the basis of molecular orbital theory. H. Yamatera. *La Nature et les Propriétés des Liaisons de Coordination (Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique, N° 191, Paris, 1969)*, p. 73 (1970).
9. Partial ion-association constant for contact ion-pairs in aqueous $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} - \text{I}^-$ systems. H. Yokoyama and H. Yamatera. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 1725 (1971).
10. The structure of ion-pairs of Δ - and Δ^- - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ions with L-tartrate and related anions as deduced from circular dichroism spectra. M. Fujita and H. Yamatera. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49, 1301 (1976).
11. Ion-pair effect on the rate of the base hydrolyses of the pentaamminechlorocobalt (III) complexes. M. Iida and H. Yamatera. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 50, 2935 (1977).
12. Ab initio calculation of the electronic structure of the $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ion. M. Sano and H. Yamatera. *Chem. Phys. Lett.*, 60, 257 (1979).
13. Jahn-Teller distortion in copper (II) complexes. Why tetragonal elongation is preferred to tetragonal compression. H. Yamatera. *Acta Chem. Scand.*, A33, 107 (1979).
14. A comment on Mulliken population analysis of charge distribution. The case of $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. M. Sano, Y. Hatano, and H. Yamatera. *Chem. Lett.*, 1979, 789.
15. Potential energy surface of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ derived from ab initio MO calculations. M. Sano and H. Yamatera.

16. Double ligand-exchange reactions between the pentaamminefluorocobalt (III) ion and the dicarboxylato complexes of aluminum (III), M. Iida, M. Ando, and H. Yamatera. *Chem. Lett.*, 1981, 781.
17. The study of transition metal complexes with ethylenediamine and cyano ligands by means of X-ray photoelectron spectra. M. Sano and H. Yamatera. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 54, 2023 (1981).
18. The electronic structure of bis (*cis*-1,2-dicyano-1,2-ethenedithiolato) nickel complexes. M. Sano, H. Adachi, and H. Yamatera. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 54, 2636 (1981).
19. Extended X-ray absorption fine structure studies in some aqueous copper (II) solutions. M. Sano, T. Maruo, and H. Yamatera. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 56, 3287 (1983).
20. Nuclear magnetic resonance study of the rotational motion of $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ in aqueous solution with particular reference to dynamic features of ion-ion interaction. Y. Masuda and H. Yamatera. *J. Phys. Chem.*, 87, 5339 (1983).
21. Ligand field conjugated bidentate ligands parametrized by the angular overlap model. C. E. Schäffer and H. Yamatera. *Inorg. Chem.*, 30, 2840 (1991).

主要な著書

- 続実験化学講座 無機化合物の構造研究法 分担執筆 (金属錯体の電子移動吸収帯) 日本化学会編 丸善 (昭和四〇年)
- 現代化学 7 分子の立体構造と反応 (上) 分担執筆 (配位の幾何学と電子配置) 岩波書店 (昭和五五年)