

Title	遷移金属錯体の合成と固体熱反応に関する研究
Author(s)	澁谷, 康彦
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2202
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	しぶ 澁	たに 谷	やす 康	ひこ 彦
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	8857	号	
学位授与の日付	平成元年9月22日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	遷移金属錯体の合成と固体熱反応に関する研究			
論文審査委員	(主査)	教授 庄野 利之		
	(副査)	教授 柳田 祥三	教授 舩林 成和	教授 城田 靖彦
		教授 足立 吟也	教授 高椋 節夫	教授 横山 正明

論文内容の要旨

固相における無機化合物の物性および反応性に関する知見は、工業分析化学のみならず材料化学ならびに触媒化学の分野に有益な情報をもたらす。

本論文は、固相における錯体の熱安定性と錯体の構造ならびに組成との関連性を明らかにすることを目的として、種々の配位子を有する遷移金属錯体の合成と、その熱分解過程および熱安定性についての研究結果をまとめたものであり、緒論と5つの章および総括から構成されている。

緒論には、本研究の目的と意義および得られた成果の概要を述べている。

第1章では、チオセミカルバジドおよびその4-置換体(HL)とクロム(Ⅲ)との新しい錯体 $\{[Cr(HL)_3]Cl_3, [Cr(L)_3]\}$ の合成と、これらの電解質錯体および非電解質錯体の熱分解過程の相違について述べている。

第2章では、チオ尿素を配位子とする巨大多核構造の銅(Ⅰ)錯体および単核の金属(2価)錯体の熱分析を行い、チオ尿素が架橋配位子あるいは単座配位子として結合した場合の熱分解生成物の違いを明らかにしている。

第3章では、ジメチルグリオキシムのコバルト(Ⅲ)錯体の熱分解が、軸配位子と外圏陰イオンとの置換反応を経て進むことを認め、この反応に影響をおよぼす軸配位子ならびに外圏陰イオンの性質について論じている。

第4章、第1節では、ジオキシム型四座配位子であるN, N'-ビス(2-ヒドロキシイミノ-1-メチルプロピリデン)エチレンジアミン: H_2bhen , およびその類縁体である H_2bhpn とコバルト(Ⅲ)との新たな錯体 $\{[Co(Hbhen)A_2]Cl_2$ および $[Co(Hbhpn)A_2]X_2\}$ の合成と、その熱分析結果について

述べ、また、第2節では、 $[\text{Co}(\text{Hbhp})\text{A}_2]\text{X}_2$ の熱分解過程で見られる軸配位子(A)と外圏陰イオン(X)との配位子置換反応を速度論的に解析し、錯体の熱安定性に影響をおよぼす軸配位子の性質について考察している。

第5章では、ビス(アセチルアセトナト)ニッケル(II)ならびにビス(アセチルアセトナト)オキソバナジウム(IV)の塩基付加錯体 $\{[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{A}_2], [\text{VO}(\text{acac})_2\text{B}]\}$ からの配位子(A, B)の熱解離反応を速度論的に解析し、錯体の熱安定性が配位子の電子供与性ならびに熱的性質によって影響されることを明らかにしている。

総括では、本研究で得た知見をまとめて記述している。

論文の審査結果の要旨

金属錯体の安定性あるいは反応性は、一般に溶液内での配位子置換反応に基づいて論じられる。しかし、固体熱反応では、溶媒の影響を受けることなく、金属と配位子との結合力、反応性に関する直接的な情報が得られ、また、固相合成でのみ得られる錯化合物も数多いことなどから興味深い研究分野である。本論文は、遷移金属錯体の固体熱反応が、配位子の熱解離、熱分解あるいは配位子置換反応に大別されることに着目し、これら熱反応と錯体の組成ならびに構造との関連性について検討し、また、金属-配位子間の結合の強さに関連して錯体の熱安定性におよぼす配位子の影響を明らかにすることを目的として行われた研究結果をまとめたもので、その主な成果を要約すると次のとおりである。

- (1) チオセミカルバジドおよびその4-置換体(HL)とクロム(III)との新しい錯体 $\{[\text{Cr}(\text{HL})_3]\text{Cl}_3, [\text{Cr}(\text{L})_3]\}$ の合成と、これら電解質錯体と非電解質錯体の熱分解過程の相違を明らかにしている。
- (2) チオ尿素金属錯体について、巨大多核構造の銅(I)錯体と単核の金属(2価)錯体の熱分解過程における相違点を明らかにしている。
- (3) ジメチルグリオキシムのコバルト(III)錯体の熱反応(配位子置換反応)におよぼす外圏陰イオンの影響を明確にしている。
- (4) ジオキシム型四座配位子とコバルト(III)との新たな電解質錯体を単離し、錯体の熱分解過程で見られる配位子置換反応を速度論的に解析することにより、錯体の熱安定性におよぼす軸配位子の性質を明快に説明している。
- (5) ビス(アセチルアセトナト)ニッケル(II)およびバナジウム(IV)錯体の塩基付加錯体の熱分析を行い、錯体の熱安定性におよぼす塩基の熱的性質を明らかにしている。

以上のように本論文は、遷移金属錯体の固体熱反応の解析によって、固体状態における無機化合物の構造、反応性を明らかにしたもので、無機工業化学、工業分析化学の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。