



Title	基本的なオキシムを配位子とする3d遷移金属錯体の合成と構造
Author(s)	田中, 秀明
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24546
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

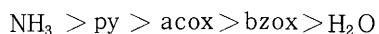
The University of Osaka

氏名・（本籍）	たなか ひであき 田 中 秀 明
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 7 3 0 4 号
学位授与の日付	昭 和 61 年 3 月 25 日
学位授与の要件	基礎工学研究科 化学系専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	基本的なオキシムを配位子とする 3d 遷移金属錯体の合成と構造
論文審査委員	(主査) 教 授 山田祥一郎 (副査) 教 授 村橋 俊一 教 授 齋藤 太郎

論 文 内 容 の 要 旨

これまでにオキシムを配位子とする遷移金属錯体が多数合成され、これらの中には錯体化学や分析化学の研究上で非常に重要なものが多い。しかしながら、これらのオキシム錯体、特に、モノオキシム錯体の構造と結合に関する研究は十分とは言えない。これらの研究はオキシムの配位様式、配位能力そして錯体の構造について基本的かつ重要な知見を得る上で必要不可欠と思われる。本研究では、先ず単座のアルデヒドオキシムと単座のケトンオキシムを配位子とする 3d 遷移金属錯体を合成し、それらの錯体の構造と結合について検討した。次いで、基本的なイミノオキシムを配位子として取上げ、それらの錯体について研究を行った。

アセトアルデヒドオキシム (acox) とベンズアルデヒドオキシム (bzoX) を配位子とするニッケル (II)、コバルト (II) および銅 (II) 錯体を合成した。数種の型の錯体が単離されたが、すべての錯体中でアセトアルデヒドオキシムとベンズアルデヒドオキシムは単座配位子として窒素原子で配位していることが明らかとなった。また、ニッケル (II) 錯体の d-d 吸収帯の解析から acox と bzoX は分光化学系列中で



の順になることが明らかとなった。

次に、同じ単座のアルデヒドオキシムと単座のケトンオキシムを配位子とする鉄錯体を合成した。アルデヒドオキシムから $[\text{FeX}_2(\text{oxime})_4]$ 型 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) の鉄 (II) 錯体が得られ、ケトンオキシムから $[\text{FeX}_2(\text{oxime})_2]\text{X}$ 型 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) の鉄 (III) 錯体が得られた。前者の錯体は trans-六配位構造をもち、オキシムは単座配位子として窒素原子で鉄 (II) イオンに配位している。後者の錯

体は四面体構造をもち、配位子は、単座配位子として酸素原子で鉄(Ⅲ)イオンに配位している。この結果は金属イオンによって得られる錯体の型や構造が異なる例である。

次に、基本的なイミンオキシムとして3-(N-アルキルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシムを配位子として取上げ、そのニッケル(Ⅱ)錯体について研究した。2種の型のニッケル(Ⅱ)錯体が単離された。 $[\text{Ni}(\text{Hdox-enR})_2] \cdot \text{X}_2$ 型錯体は、高スピン型の六配位錯体で、オキシム分子は三座配位子として3個の窒素原子でニッケル(Ⅱ)イオンに配位している。また、 $[\text{Ni}_2(\text{dox-enEt}_2)_2] \cdot \text{X}_2$ 型錯体は $[\text{Ni}_2(\text{dox-enEt}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$ と同じ複核錯体で、ニッケル(Ⅱ)イオンは四配位平面構造をもち、配位子はN-Oによって2個のニッケル(Ⅱ)イオンを架橋している。 $[\text{Ni}_2(\text{dox-enEt}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$ についてはX線解析を行い、その複核構造を確定した。 $[\text{Ni}(\text{Hdox-enR})_2] \cdot \text{X}_2$ 型錯体のd-d吸収帯の解析から、Hdox-enRは分光化学系列中でかなり高い位置にあり、エチレンジアミンとピピリジンの間に位置することが明らかとなった。

次に、同じ3-(N-アルキルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシムを配位子とするコバルト(Ⅲ)錯体を単離し、それらの錯体の構造と結合を検討した。単離されたコバルト(Ⅲ)錯体は低スピン型の六配位構造をもち、2つのオキシムはプロトンを失った陰イオンの形で三座配位子として3個の窒素原子でコバルト(Ⅲ)イオンに配位している。

次に、同じ3-(N-アルキルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシムを配位子とする鉄(Ⅲ)錯体を単離し、それらの錯体の構造と結合を検討した。単離された鉄(Ⅲ)錯体は特別の配位子を除くと高スピン型であることが知られているが、今回合成された鉄(Ⅲ)錯体は数少ない低スピン型の例であり、その点でも興味深い。

以上述べたように、本研究では数十個の新らしい錯体を合成し、その構造と結合について、多くの貴重な結論が得られた。また、これらの結果はもっと複雑なオキシムの金属錯体を考察する場合はもちろん、オキシム錯体が関与する諸問題を取り扱う場合にも有用であろうと考えられる。

論文の審査結果の要旨

オキシムの錯体は、分析化学や生化学をはじめいろいろの分野に応用され、これまでに多数の研究が報告されてきている。しかし、比較的簡単なオキシムの金属錯体について、オキシムの配位様式および配位能について研究した例は少く、このような基本的な研究が要望される。

この観点から、本論文では基本的なモノオキシムおよびイミンオキシムを取り上げて、その3d遷移金属錯体を合成し、固体状態における構造および結合について研究している。まず、単座のアルデヒドオキシムの鉄(Ⅱ)、コバルト(Ⅱ)、ニッケル(Ⅱ)、銅(Ⅱ)錯体を合成し、磁性、VIS-UVスペクトル、IRスペクトルなどを利用して、その構造を検討した。その結果、オキシムはN原子で金属イオンに配位していること、オキシムの配位子としての強さは NH_3 よりも弱く、pyに近いことが明らかにされた。また、ケトンオキシムの場合、オキシム基($-\text{NOH}$)がNで配位するならば立体障害

はアルデヒドオキシムのときよりも大きく、ずっと配位しにくくなり、安定な錯体が単離された鉄(III)においてはオキシムがO原子で配位した四面体構造の鉄(III)錯体が得られた。

次に、基本的なイミンオキシムの一つ、3-(N-アルキルアミノエチル)イミノ-2-ブタノンオキシム(H-dox-enR)の錯体を合成してその構造をしらべ、金属イオンの影響についても考察している。ニッケル(II)錯体としては2種のものが得られた。 $[\text{Ni}(\text{Hdox-enR})_2]\text{X}_2$ 型錯体は六配位、高スピン型でHdox-enR分子は3個のN原子で配位していること、およびHdox-enRは分光化学系列中でenとbpy(ビピリジン)の間にあることが明らかにされた。また、もう一つの型の錯体 $\text{Ni}(\text{dox-enEt})\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{ClO}_4$)は複核錯体で、陰イオンdox-enEtは $-\text{N}-\text{O}^-$ で2個の Ni^{2+} イオンを架橋していることがX線解析法によつて結論された。さらに、三価のイオン $\text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}$ は $[\text{M}^{\text{III}}(\text{dox-enR})_2]\text{X}$ 型錯体を作り、陰イオン性配位子dox-enRは三座配位子として働いていることが明らかにされた。これらはすべて低スピン型であるが、 $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ は高スピン型錯体を作る傾向が大きいことで知られており、本研究で単離された鉄(III)錯体は新しい低スピン型錯体の例として注目に値する。

以上、本論文では基本的なオキシムとイミンオキシムの新しい3d遷移金属錯体を多数合成してその構造を研究し、オキシムの配位様式および配位能について貴重な知見を得ており、その成果はもっと複雑なオキシムの錯体やオキシム錯体が関与する諸問題を考察する場合に大いに有用である。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。