

Title	酸イミド銅（II）錯化合物の合成および電子スペクトル
Author(s)	小森田, 精子
Citation	大阪大学, 1965, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28710
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	小 森 田 精 子 と も り た ぜ い こ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 6 5 6 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 3 月 26 日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	酸イミド銅(Ⅱ)錯化合物の合成および電子スペクトル (主査) (副査)
論文審査委員	教授 桐山 良一 教授 音在 清輝 教授 山田祥一郎 教授 宮沢 辰雄 助教授 伊藤 一夫

論 文 内 容 の 要 旨

第1部 コハク酸イミド, フタルイミド, マレイミドを配位子とする銅(Ⅱ)錯化合物

$M_2Cu(\text{imide})_4 \cdot nH_2O$ 型銅(Ⅱ)錯化合物を合成し, その可視紫外吸収スペクトルを決定した。imide としてはコハク酸イミド, フタルイミド, マレイミドを用いた。これらは負一価イオンとなって銅に配位する。Mはアルカリ金属イオンであるが, Mが Li, Na, のときには青色化合物が, K, Rb, Cs, のときには赤色化合物が生成する。青色化合物では $16000 \sim 18000 \text{cm}^{-1}$ に配位子場吸収帯を示し, 1又は2分子の水が配位し CuN_4O_n 型五配位四角錐又は六配位長八面体型の立体配置をもつ錯基が生成していると結論された。赤色化合物では 13000cm^{-1} , 17000cm^{-1} , 20000cm^{-1} に吸収極大をもつ配位子場吸収帯が観測され, 錯基は CuN_4 型平面四配位の立体配置をもつと結論された。これら化合物中フタルイミド, マレイミドのものは新化合物である。

これらの実験結果により Cu^{2+} の配位子場吸収帯の帰属に関する検討を行なった。

第2部 酸イミドとアミンとを配位子とする銅(Ⅱ)錯化合物

$Cu(\text{imide})_2(\text{am})_2 \cdot nH_2O$ 型及び $Cu(\text{imide})_2(\text{am})(\text{OH}_2)_n$ 型錯化合物を合成し, その可視紫外吸収スペクトルを決定した。イミドとしてはコハク酸イミド, フタルイミドを用い, am としては種々のアミンを用いた。アミンがいずれの場合も $[Cu(\text{imide})_2(\text{am})_2] \cdot nH_2O$ 型赤色化合物が生成する。ある種のアミンでは $Cu(\text{imide})_2(\text{am})_2 \cdot nH_2O$ 青色化合物が生成する。これら赤色, 青色化合物は第1部で観測したのと類似の吸収スペクトルが得られたので, 第1部と同様な結論がなされた。更にある種のアミンのコハク酸イミド銅化合物では $Cu(\text{sucim})_2(\text{am})(\text{OH}_2)_n$ (sucim はコハク酸イミド) 型紫色化合物が生成し, その吸収スペクトルは $18000 \sim 19000 \text{cm}^{-1}$ に配位子場吸収帯の極大吸収が観測された。この結果より紫色化合物における CuN_4O 型平面四配位の錯基の生成が結論された。

これら化合物はいずれもクロロホルムに溶解し, 固態とは異なる吸収スペクトルが観測された。酸

イミドの酸素が配位に関与していることが結論された。

フタルイミドを配位子とするもの及び環状アミンの化合物は新化合物である。

第3部 酸イミドとピリジンおよびその誘導体との銅(II)錯化合物

$\text{Cu}(\text{imide})_2(\text{am})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Cu}(\text{imid})_2(\text{am}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 型錯化合物を合成しその可視紫外吸収スペクトルを決定した。imide としてはコハク酸イミド、フタルイミド、マレイミドを用い、am としてはピリジンとその誘導体を用いた。第2部の化合物と同じ型の赤、紫、青化合物が生成し、吸収スペクトルも類似のものが得られた。特に am が γ -ピコリンでは三種類の型がすべて単離出来た。これらの結果から酸イミド銅の錯基の立体配置と配位子場吸収スペクトルとの一般的な対応づけが行なわれた。

$[\text{Cu}(\text{sucim})_2\text{py}_2]$ および $[\text{Cu}(\text{sucim})_2(\text{py})(\text{OH}_2)]$ 以外は新化合物である。

論文の審査結果の要旨

酸イミド銅(II)錯化合物の合成および電子スペクトルと題する論文は3部からなる。二価の銅錯化合物は数多く知られているがほとんどが青ないし緑色である。しかし、比較的、例は少ないが、赤色の銅(II)の錯化合物がある。この赤色錯化合物の配位関係を明らかにするために行なった一連の研究をまとめたのが本論文である。

第1部はコハク酸イミド、フタルイミド、マレイミドを配位子とする化合物を多数合成し、拡散反射スペクトルを測定した結果をまとめたものであり、第2部ではアミンを配位子とする化合物に関する結果が記述され、さらに第3部において、ピリジンおよびその誘導体を配位子とする化合物についての測定結果を記し、全体に亘る結論を導いている。

銅(II)錯化合物に関する配位子場理論の適用は現在まで余りよい結果が得られていない。それで、本論文はできるだけ多くの化合物についての分光化学の数値を求め、それを整理して、既知の構造化学上の知識を基にして錯化合物の化学における確かな規則を見出す努力が試みられた。その結果、次に記す新しい事実を示すことに成功した。

赤色銅錯化合物は余り一般的なものでないと考えられて来たのに対し、イミンを配位させるとかなり一般的に合成できることを多数の化合物を合成により示したのは無機化学の業績と認められる。

イミンとともにアミンまたは水分子を配位させて、4配位平面錯化合物生成の限界を調べた点は無機化合物合成の立場と配位化合物の構造化学に重要な資料を提供したものといえる。

以上の新しい知見は錯塩分光化学の研究の伝統を受けつぎながらもさらに一步、前進させたものであり、化学結合論に先行する実験的根拠を与えたものである。

関連ある参考論文4編とともに合せて、本論文は理学博士の学位論文として十分な価値あるものと認められる。