



Title	金属錯体における軸配位子のシス-電子効果の伝達に関する研究
Author(s)	山野, 幸男
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30592
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【1】

氏名・(本籍)	山 野 幸 男
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 2334 号
学位授与の日付	昭和46年5月31日
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	金属錯体における軸配位子のシス-電子効果の伝達に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 新良宏一郎 (副査) 教授 三川 礼 教授 田中 敏夫 教授 小森 三郎 教授 戸倉仁一郎 教授 吉川 彰一 教授 田村 英雄 教授 塩川 二郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、軸配位子と平面型キレート環からなる八面体型金属錯体において、軸配位子がシス位置の平面型キレート部分の電子状態に与える影響について検討を加えたものである。金属錯体としては、主として種々の軸配位子を結合したトランス-ビス(1,2-ジオキシマト)コバルト(Ⅲ)錯体を取りあげ、軸配位子によるシス-電子効果の大きさの度合を配位子と中心コバルトイオンとの結合性の相違から検討し、電子効果の伝達について考察を加えている。

本論文は、緒論および5章からなっている。緒論では、近年とみに興味のもたれつつある八面体型金属錯体における軸配位子のシス-電子効果の伝達に関する研究の意義とそのとりあつかい方が述べられている。

第1章では、軸配位子として種々の塩基の結合した、1,2-ジオキシムのコバルト(Ⅲ)錯体の分子内水素結合の酸解離反応の測定結果が述べられ、その酸解離指数(pKa値)におよぼす軸配位子の影響が検討されている。

一般に軸配位子の塩基性が増すほど錯体のpKa値が高くなっていることが認められ、また軸配位子がピリジン誘導体の場合はアンモニア、アニリン誘導体の場合に比べて錯体のpKa値が非常に低くなっていることが認められた。これらの結果をもとにして、中心コバルトイオンとピリジン誘導体との結合に $d\pi - p\pi$ 結合の寄与が考察されている。

第2章では、軸配位子としてピリジン誘導体の結合したジメチルグリオキシムのコバルト(Ⅲ)、ならびにこれと等電子的な鉄(Ⅱ)錯体の電子および赤外スペクトルの測定結果が述べられている。これらの結果をもとにして、電荷移動吸収帯におよぼす軸配位子の影響が検討され、中心金属イオンの $d\pi(dxz, dyz)$ 軌道と平面型ジメチルグリオキシマト配位子の $p\pi$ 軌道および軸配位子ピリジン

誘導体の $p\pi$ 軌道との相互作用が考察されている。またこのような π 軌道の相互作用は鉄(II)錯体においてより強いと考察されている。

第3章では、第1章のコバルト(III)錯体のポーラログラムより、還元半波電位におよぼす軸配位子および平面配位子の影響が検討され、これらの配位子と中心コバルトイオンとの結合に π -結合の寄与することが考察されている。さらに還元半波電位と第1章で得られた酸解離指数との関係が検討されている。これらの結果をもとにして、軸配位子のシス-電子効果の伝達が考察され、軸配位子がピリジン誘導体の場合は前章で述べた π -相互作用が電子効果の伝達に重要な役割を果たしていることが推察されている。

第4章では、軸配位子としてアルキル、アリルスルフィナートの結合したジメチルグリオキシムのコバルト錯体の合成、およびその IR、NMR スペクトルの測定結果が述べられ、C-O-S 結合に寄与する π -結合性が考察されている。また種々の軸配位子の結合した1,2-ジオキシムのコバルト(III)錯体の NMR スペクトルが検討されている。

第5章で以上の結果が総括されている。

論文の審査結果の要旨

配位結合の形成により金属イオンまたは配位子が受ける電子状態の変化に関する研究は数多いが錯体分子内の配位子の電子効果の伝達において果す中心金属イオンの役割は明らかでない。

本論文はこのような点に関する重要な知見を与えている。すなわち各種の軸配位子を結合した、平面型の1,2-ジオキシムのコバルト(III)ならびに鉄(II)錯体を取りあげ、中心金属イオンの $d\pi$ 軌道と平面ならびに軸配位子の π 軌道とが相互作用している事実を主として錯体の酸解離反応および電荷移動吸収帯の研究から明らかにしている。また、このような $d\pi-p\pi$ 相互作用が錯体分子の cis-位にある配位子間の電子効果を伝達する役割を有することを提案している。

以上を要するに本論文は従来全く指摘されていなかった $d\pi-p\pi$ 相互作用にもとづく錯体内の電子伝達を解明している点はなほ重要な成果であり、その成果は錯体の性質を理解し、これを合成化学に応用する上に、極めて有意義なものと考えられる。

このように本研究は学術的に意義あるものと考えられ博士論文として価値あるものと認められる。