

Title	α -アミノ酸アミドを配位子とする四配位平面型パラジウム(II), ニッケル(II)および銅(II)錯体の合成と配位子場吸収帯の円偏光二色性
Author(s)	小森田, 喬志
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30689
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について こちら 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

氏名・(本籍)	小 ^こ 森 ^{もり} 田 ^た 喬 ^{たか} 志 ^し
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 2 4 1 2 号
学位授与の日付	昭和 46 年 12 月 15 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	α-アミノ酸アミドを配位子とする四配位平面型 パラジウム(II), ニッケル(II)および銅(II)錯体 の合成と配位子場吸収帯の円偏光二色性
論文審査委員	(主査) 教 授 新村 陽一 (副査) 教 授 桐山 良一 教 授 宮沢 辰雄

論 文 内 容 の 要 旨

四配位平面型 d^8 および d^9 錯体は、六配位八面体型錯体と並んで代表的な遷移金属錯体である。にも拘らず、その配位子場吸収帯に関する従来の知見は極めて不満足である。その大きな理由として、(1)溶液中でも四配位平面型を保ち、しかも配位子場吸収帯が他の吸収と重ならず観測されるような錯体が少ないこと、(2)配位子場吸収帯の各成分が重なって観測され、全体として単純な形を示すことが挙げられる。

この研究は、(1)の条件を充たす一連の四配位平面型銅(II)、ニッケル(II)およびパラジウム(II)錯体を合成し、円偏光二色性(CD)の利用により(2)の条件を克服して、四配位平面型錯体の電子構造に関する研究分野において確実な前進を期したものである。

この目的にもっとも適合した配位子として、 α -アミノ酸アミドを選び、32の新化合物をふくむ36の錯体を合成した。そして、その結晶および溶液中における構造を、電子スペクトルとCD等から詳細に検討した。その結果にもとづき、電子スペクトルおよびCDの溶媒効果、それらの配位子内置換基および中心金属原子に対する依存性等を比較検討して、各錯体の配位子場吸収帯の解析と各電子遷移への帰属をおこない、妥当な結果を得た。

この研究の主な成果は、次の通りである。

(1)従来きわめて例の少ないビス(キレート)型パラジウム(II)錯体の幾何異性体を4組の錯体について分離し、確実に同定した。銅(II)およびニッケル(II)錯体についても、その幾何構造について信頼出来る同定をおこなった。

(2)ビス(アミノ酸アミダト)銅(II)錯体の分子面の上下からの溶媒和について、ある程度定量的な知見を得た。

(3)四配位平面型銅(II)、ニッケル(II)およびパラジウム(II)錯体について、それぞれ、4、3およ

び3の配位子場吸収帯成分を観測し、帰属した。アミド基の窒素原子とアミノ基のそれとが、パラジウム(Ⅱ)の配位子場に対して異なる効果をおよぼすことが示された。

(4)同型のニッケル(Ⅱ)およびパラジウム(Ⅱ)錯体の配位子場吸収帯成分の間には、明確な対応関係を見い出した。

(5)四配位平面ビス(キレート)型錯体の配位子場吸収帯の旋光強度の総和は、幾何異性によっては符号を変えないことを実験的に示した。

論文の審査結果の要旨

本研究は、従来不明の点が多かった四配位平面型 d^9 および d^8 錯体の配位子場吸収帯に関して統一的解釈を得ることを目的としたものである。この目的にもっとも適した配位子として α -アミノ酸アミドを選び、種々のPd(Ⅱ), Ni(Ⅱ)およびCu(Ⅱ)錯体を合成し、まずそれら錯体の構造を電子スペクトル、円偏光二色性(CDと略記する)、赤外吸収スペクトルなどを利用して推定し、ついで光学活性アミノ酸アミドを含む錯体のCDの溶媒効果に基づいてCD帯の分裂成分の解析と電子遷移の帰属を行なっている。

用いられたアミノ酸アミドは、グリシンアミド、L-アラニンアミド、L-バリンアミド、L-ロイシンアミド、L-フェニルアラニンアミド、L-プロリンアミドおよびL-ロイシンメチルアミドなどである。これらアミドを αH と略記することになると(Hは解離性のプロトンを示す)、得られた錯体は、2価金属をMとして、大部分が $[M(N)_4]$ 型に属する $[M(\alpha)_2]$ であり、ほかに $[M(N)_2(O)_2]$ 型の $[M(\alpha H)_2]X_2$ も数種得られている(Xは1価陰イオンを示す)。Pd(Ⅱ)錯体では $[M(\alpha)_2]$ のシス型とトランス型の両幾何異性体を得られ、これを手掛りとしてNi(Ⅱ), Cu(Ⅱ)錯体については大部分のものがトランス構造であることが確かめられた。CDスペクトルの比較検討から、Pd(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Cu(Ⅱ)の各錯体につき、配位子場吸収帯として3~4個の吸収帯成分の存在することが確認され、3金属におけるCD帯の溶媒効果の対応関係から各成分の帰属が行なわれた。トランス型Pd(Ⅱ)錯体およびNi(Ⅱ)錯体の各3つの成分の間には1:1の対応がつけられる。従来とくに不明の点が多かったCu(Ⅱ)錯体の吸収帯についても、Ni(Ⅱ)およびPd(Ⅱ)とよい対応関係の存在することが示され、これら3金属すべてについて、四配位平面型配位子場におけるdオービタル準位の分裂パラメーターが見積もられた。

以上、本研究は多数の新錯化合物を合成し、それらの構造を推定するとともに、平面四配位錯体の配位子場吸収帯の解釈を明確にしたものであり、錯塩化学に寄与する所が多く、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。