



Title	新しいカーバマト鉄（Ⅲ）および銅（Ⅰ）錯体の合成と電子構造ならびに溶液内構造に関する研究
Author(s)	中嶋, 秀行
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31637
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	中 嶋 秀 行
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 3 9 3 2 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 3 月 25 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	新しいカーバマト鉄(Ⅲ)および銅(Ⅰ)錯体の合成と電子構造ならびに溶液内構造に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 田中 敏夫 (副査) 教 授 吉川 彰一 教 授 田村 英雄 教 授 庄野 利之 教 授 大河原六郎 教 授 塩川 二郎 教 授 三川 礼 教 授 戸倉仁一郎 教 授 永井 利一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、3種のカーバマト基すなわちN, N-ジアルキルチオ-, -セレン-, および-チオセレンカーバマトを配位子とする新しい鉄, 銅, ならびに混合銅-銀錯体を合成し, それらの立体化学電子構造, および溶液内構造についての研究結果をまとめたもので, 内容は緒言と本文4章ならびに結論とからなっている。

緒言では, 本研究の目的とその内容についての概要を述べている。

第1章では, 鉄(Ⅲ)イオンとN, N-ジアルキルチオセレンカーバマトジメチルクロルスズ(Ⅳ)との反応により, ビス(N, N-ジアルキルチオセレンカーバマト)クロロ鉄(Ⅲ)を合成し, 電子スペクトルおよび磁気的性質の測定より, この錯体は 4A_2 状態の鉄(Ⅲ)イオンを含む四角錐構造をしていることを解明している。

第2章では, 2種の異なった方法により, トリス(N, N-ジメチルチオカーバマト)鉄(Ⅲ)およびビス(N, N-ジメチルチオカーバマト)(ピリジン)鉄(Ⅱ)を合成し, 磁化率の測定からこれらの錯体は, 室温から液体窒素温度まで高スピン状態(それぞれ 6A_1 , 5T_2)をとっていることを見出している。また前者は, 1.7°K において超交換相互作用に基づく常磁性から反強磁性への転移を示すことを明らかにしている。

第3章では, イオウまたはセレンで架橋された非対称および対称複核銅(Ⅰ)錯体, $L_3Cu_2(YC(O)NR_2)_2$ および $L_4Cu_2(YC(O)NR_2)_2$ ($L=Ph_3P, Ph_2MeP$; $Y=S, Se$; $R=Me, Et$)を合成し, 分子量ならびに温度変化 ${}^1\text{H}$ NMRスペクトルを測定することにより, 溶液内におけるこれらの錯体は, 低温では非対称複核錯体が主な溶存種であることを明らかにしている。また, 過剰のホスフィン共存下では, さ

らに1分子のホスフィンが付加した対称複核錯体が主な溶存種になることを見出している。

第4章では、N,N-ジアルキルチオカーバマト混合銅(Ⅰ)一銀(Ⅰ)錯体 $[\text{CuAg}(\text{SC}(\text{O})\text{NR}_2)_2]_3$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$)を合成し、さらにこの錯体とホスフィンとの反応により非対称および対称混合銅(Ⅰ)一銀(Ⅰ)錯体、 $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuAg}(\text{SC}(\text{O})\text{NR}_2)_2$ および $(\text{Ph}_2\text{MeP})_4\text{CuAg}(\text{SC}^-(\text{O})\text{NR}_2)_2$ を単離するとともに、非対称錯体は低温の溶液中において主な溶存種として存在しているが、対称錯体は1分子のホスフィンが解離し、非対称錯体との平衡混合物として存在することを明らかにしている。また、過剰のホスフィン共存下では、混合銅(Ⅰ)一銀(Ⅰ)錯体は複核銅(Ⅰ)錯体 $\text{L}_4\text{Cu}_2(\text{SC}(\text{O})\text{NR}_2)_2$ と単核銀(Ⅰ)錯体、 $\text{L}_2\text{Ag}(\text{SC}(\text{O})\text{NR}_2)_2$ ($\text{L}=\text{Ph}_3\text{P}, \text{Ph}_2\text{MeP}$)へ再配列することを明らかにしている。

結論においては、以上の結果をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文は、数種のカーバマトアニオンを配位子とする新しい金属錯体を合成し、それらの立体化学、電子構造、ならびに溶液内解離平衡に関する研究をまとめたもので、以下に述べる新しい知見または結論を得ている。

ビス(N,N-ジアルキルチオセレンカーバマト)クロロ鉄(Ⅲ)を合成し、この錯体の特異な立体化学ならびに電子構造を解明している。

また、ビス(N,N-ジメチルカルバモイル)ジスルフィドと鉄(Ⅱ)錯体との反応性を検討するとともに、トリス(N,N-ジメチルチオカーバマト)鉄(Ⅲ)およびビス(N,N-ジメチルチオカーバマト)(ビピリジン)鉄(Ⅱ)を合成し、前者は1.7°Kにおいて超交換相互作用による反強磁性転移を示すことを見出している。

一方、非対称および対称複核銅(Ⅰ)錯体、 $\text{L}_3\text{Cu}_2(\text{YC}(\text{O})\text{NR}_2)_2$ および $\text{L}_4\text{Cu}_2(\text{YC}(\text{O})\text{NR}_2)_2$ ($\text{L}=\text{Ph}_3\text{P}, \text{Ph}_2\text{MeP}, \text{Y}=\text{S}, \text{Se}; \text{R}=\text{Me}, \text{Et}$)を合成し、これらの錯体の低温における主な溶存種は非対称錯体であることを見出している。

さらに、N,N-ジアルキルチオカーバマト一銅(Ⅰ)および一銀(Ⅰ)の分子構造(ともに6量体)の類似性に着目して、対応する混合銅(Ⅰ)一銀(Ⅰ)錯体、 $[\text{CuAg}(\text{SC}(\text{O})\text{NR}_2)_2]_3$ 、非対称ならびに対称混合銅(Ⅰ)一銀(Ⅰ)錯体、 $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuAg}(\text{SC}(\text{O})\text{NR}_2)_2$ および $(\text{Ph}_2\text{MeP})_4\text{CuAg}(\text{SC}(\text{O})\text{NR}_2)_2$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$)を合成し、それらの溶液内解離平衡の研究により、溶液内における銅(Ⅰ)および銀(Ⅰ)錯体の特異性を浮きぼりにしている。

以上の結果は、学術ならびに応用の両面において金属錯体化学の発展に貢献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。