

Title	混合配位子パラジウム（II）錯体の合成と電子構造
Author(s)	中山, 和彦
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33941
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)	なか 中	やま 山	かず 和	ひこ 彦
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	6375	号	
学位授与の日付	昭和59年3月24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	混合配位子パラジウム(II)錯体の合成と電子構造			
論文審査委員	(主査) 教授	新村 陽一		
	(副査) 教授	池田 重良	教授	河合 七雄

論 文 内 容 の 要 旨

平面四配位錯体は八面体六配位錯体に比べ立体化学は単純であるが電子構造は複雑である。八面体六配位錯体の電子スペクトルの研究はその重要な部分は1950年代に終わっているのに対し、平面四配位錯体のそれは1960～70年代を中心に行われたが今だに統一的には理解されていない。これは配位子の、異なったd軌道に及ぼす効果がより複雑であるためである。最も対称の高い $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ や $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ の電子構造についてさえ、はっきりとはわかっていない。この D_{4h} 対称の d^8 系ではd軌道は4つに分裂し、3つのスピン許容d-d遷移が予想されるがこれらに対応する吸収帯がはっきりと分離して観測されることがないからである。特にPd(II)錯体では幅広い非対称なバンドが一つ観測されるだけである。2章ではこれら最も対称の高い基本的な錯体の電子構造を取り扱った。電子吸収(A B)及び磁気円二色性(MCD)スペクトルを詳細に調べ、これらスペクトルのカーブ解析及び過去の実験結果を総合して矛盾のない帰属を行った。あわせて高強度バンドにも新たな帰属を与えた。

テトラクロロ錯体の結果をもとに、3章では幾何構造との関連で興味深いcis-及びtrans- $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{N})_2]$ -タイプ錯体の電子構造をA B, 円二色性(C D), 及びMCDスペクトルとそれらのカーブ解析によって明らかにした。ここではシスタイプにみられる幅広い非対称なスピン許容d-dバンドを半値幅及び非対称パラメータを導入して解析した。また、トランスタイプ錯体でスピン許容d-dバンドがなぜ見かけ上2つに分裂するのかを明らかにした。

A B, C D, 及びMCDスペクトルを同時に調べることは電子構造に関して有力な情報を与えることがわかったので次の段階として、最もポピュラーな配位原子であるNとOからなる $[\text{Pd}(\text{N})_n(\text{O})_{4-n}]$ -タイプ錯体にこの手法を適用した。このタイプの一連の錯体にこの手法を適用した。このタイプの一連の

錯体を揃えるにはどうしても混合配位子錯体の合成が必要で、さらに電子スペクトルの研究にはできるだけ単純な配位子を用いることが望ましい。しかし、そのような錯体の合成例はほとんどない。そこで4章では系統的な混合配位子錯体の合成法を開発し、それによって得られた多数の光学活性な系列錯体のCDスペクトルを議論した。特に、光学活性配位子の隣接効果CDに及ぼす光学不活性配位子の影響に注目した。また、異なる光学活性配位子からの隣接効果CDの加成性について検討した。さらに混合配位子錯体にみられる異性現象を ^{13}C -NMR及びCDスペクトルによって詳しく調べた。

5章では4章で開発された系統的合成法を対応する光学不活性な系列錯体の合成に適用し、その広い適用範囲が証明された。ここではそれら錯体のMCD及びABスペクトルを統一的に解釈した。スピン許容 d-d 領域にみられる分散MCDは $^1E_g \leftarrow ^1A_{1g} (D_{4h})$ 遷移に基づく負のA項よりむしろ各遷移成分に対応するB項の重なりであることがわかった。さらに電荷移動遷移領域のMCDは構成配位子に関して定性的に加成的であることが注目された。

論文の審査結果の要旨

従来なお統一的には理解されるに到っていなかった平面4配位パラジウム(II)錯体の電子項吸収スペクトルの実験的で総括的な帰属をめざした本論文は、合成法の徹底的追求によってかなりの成功を収めたものと判定される。用いられた錯体は既知の複雑なものを避け、基本的で単純なものに絞られ、パラジウム(II)錯体104種、白金(II)錯体9種に及び、うち75錯体が新化合物であって、クロロ配位子 Cl^- 、アミノ配位基 $-\text{NH}_2$ 、カルボキシラト配位基 $-\text{CO}_2^-$ の3者の混合配位タイプの主要なものを網羅している。特に従来合成困難であったN、O-混合配位錯体については、数種の系統的合成法を確立し、取扱われたN、O-混合配位錯体47種中、既知種は1種のみである。

電子項吸収スペクトルの解析は、可視紫外吸収スペクトル、円二色性(CD)スペクトル、磁気円二色性(MCD)スペクトルを相補的に利用することによって進められ、可視紫外の広い領域にわたって矛盾のない帰属が得られている。一般にスピン許容 d-d 領域に見られる分散型のMCDは従来のようにA項と考えるよりもむしろ遷移成分のB項の重なりと考えるのが良いことが示され、また幾何異性体のスペクトルに関して、trans体でスピン許容 d-d 帯が何故見かけ上2つに分裂するのか明らかにされた。CDスペクトルは錯体のこまかい構造を反映し、構造と配座の決定に有用であることが示された。

以上、本論文はパラジウム(II)錯体の化学を一步前進せしめており、錯体化学に寄与するところが大きく、理学博士の学位論文として十分なものと認められる。