

Title	多座配位子をもつ金属錯体の構造と結合 : 金属イオンの性格と配位子の性格
Author(s)	隈, 弘夫
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35117
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)	くま 隈	ひろ 弘	ま 夫
学位の種類	工	学	博 士
学位記番号	第	7 1 1 9	号
学位授与の日付	昭和 61 年 2 月 27 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当		
学位論文題目	多座配位子をもつ金属錯体の構造と結合 — 金属イオンの性格と配位子の性格 —		
論文審査委員	(主査)		
	教授 山田祥一郎		
	(副査)		
	教授 中原 昭次	教授 村橋 俊一	教授 齋藤 太郎
	教授 今中 利信		

論 文 内 容 の 要 旨

金属錯体の構造を決定する要因としては、(1)立体条件、(2)金属イオンの性格、(3)配位原子の結合性など多くのものがあり、それらの要因の総合的な効果によって構造が最終的に決定される。この点についてこれまでも研究されてきたが、十分とは言えず、多くの未解決の問題が残されている。本研究では 2 個以上の配位原子をもつ数種の多座配位子を取り上げ、それらの金属錯体の構造が上記の要因によってどのように影響されるかについて検討した。

2-フランカルボアルデヒドオキシムと 2-チオフェンアルデヒドオキシムを配位子とする 3d 金属錯体は結晶状態では、六配位八面体型構造をもっており、配位子は単座配位子として作用している。配位子の立体条件からすると、二座配位子として作用するのに有利であるが、フラン環の酸素、チオフェン環の硫黄原子は配位能力が弱いので、金属イオンに配位せず、オキシムは窒素原子のみで配位していることを明らかにした。

次に酸素や硫黄よりも配位能が少し大きいと思われる窒素系配位子を取り上げた。サリチルアルデヒド誘導体および β -ジケトン類と N-(2-アミノエチル)ピペラジンから得られる Schiff 塩基を配位子とする錯体では、金属と配位子の組成比が 1:2 型のものと 1:1 型のものが得られた。1:2 型錯体は六配位八面体型構造をもち、配位子は三座配位子として作用している。1:1 型錯体では、配位子は四座配位子として作用している。すなわち、ピペラジン末端の窒素原子は、配位する場合としない場合がある。

チオエーテル状硫黄を含む 5 個の配位可能な原子をもつ配位子のニッケル(II)錯体を単離し、X線結晶解析法を利用して錯体の構造を決定し、配位子は五座配位子として作用していることを明らかにし

た。硫黄の配位能力はそれほど高くないが、多座配位子の中に含まれるとキレート効果のために、金属イオンに結合することは興味深い。

次に6個の配位可能原子をもつ配位子を取り上げた。サリチルアルデヒド誘導体とN,N'-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジンから得られるSchiff塩基は6個の配位可能原子をもっている。これらの金属錯体を単離し、金属イオンの性格によって錯体の構造がどのように変化するかについてX線結晶解析法により検討した。コバルト(II)錯体は三角柱型に近い六配位構造をもっており、配位子の特別の立体条件が反映されている。また鉄(III)錯体は配位子の立体条件に従った三角柱型構造、低スピン型コバルト(III)錯体は金属イオンの要求に従った八面体型構造、マンガン(III)錯体はそれらの中間の構造をとっている。これらは金属イオンの性格によって多座配位子錯体の構造が微妙に変化することを示す興味深い例である。六配位で三角柱型構造をもつ錯体は非常に珍しくこの点も特筆される。

論文の審査結果の要旨

多座配位子の遷移金属錯体の構造は(1)配位原子の結合力、(2)金属イオンの性格、(3)立体条件などの要因の総合的效果によって決定される。この問題について従来研究されているが、未だ十分とは言えない。この論文は、多様な配位子を用いて多くの錯体を合成しその構造を決定することによって上述の要因について研究した成果をまとめたものである。

第1章から第3章までは、2-フランカルボアルデヒドオキシムと2-チオフェンアルデヒドオキシムの金属錯体について議論している。この配位子中では2個の配位原子(NとO、NとS)が金属イオンとの結合に好都合な位置にあるので、二座配位子として働くこれまで信じられていたが、この研究によって、通常Nのみが配位してOあるいはSは配位していないことが明らかにされた。これは、立体条件は好都合でも、OやSの配位能が十分に強くないので結合することができないことを示している。

第4章では4個の配位原子を持つ四座配位子の金属錯体について述べている。窒素原子はOやSよりも遷移金属イオンに配位しやすいが、この場合でも金属イオンの種類や立体条件のわずかな相違により異なった配位様式が現れることを示した。

第5章と第6章では五座および六座配位子を取り上げている。配位能自体は大きくないS原子でも、多座配位子中に含まれているときは「キレート効果」によって金属イオンに結合するようになることを示し、代表的な錯体についてX線解析によって構造を決定した。サリチルアルデヒドとN,N'-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジンから得られる六座Schiff塩基の錯体の場合には、配位子の立体条件や金属イオンの性格によって錯体の構造がどのような影響を受けるか、X線解析法をも利用して詳細に検討している。その結果、Co(II)およびFe(III)錯体は近似的に三角柱構造を持つことがわかった。六配位錯体は一般に八面体構造を持つことが知られており、上述の錯体は数少ない三角柱構造錯体の例であり、特筆に値する。これに対して、Co(III)錯体の構造は八面体に近く、Mn(III)錯体の構造は両者の中間である。この結果は、金属イオンの性格によって多座配位子錯体の構造が変化する様子を示す

もので、大きい価値がある。

以上のように、本論文では多数の新しい多座配位子錯体を合成し、X線構造解析法を有効に利用してその構造を決定し、多座配位子錯体の構造に影響を及ぼす要因について数々の貴重な結論を得ている。よって、本論文は博士論文として十分の価値があると認める。