



Title	シッフ塩基のオキソバナジウム（IV）錯体及び関連金属錯体の合成と性質に関する研究
Author(s)	久下, 芳生
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35522
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

氏名・(本籍)	久	下	芳	生
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	7441	号	
学位授与の日付	昭和61年9月26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	シッフ塩基のオキソバナジウム(IV)錯体及び関連金属錯体の合成と性質に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 庄野 利之			
	教授 艸林 成和	教授 小泉 光恵	教授 高椋 節夫	
	教授 城田 靖彦	教授 田中 敏夫		

論文内容の要旨

シッフ塩基の金属錯体はPfeifferらによって系統的な研究が行われて以来、配位化学の領域のみならず分析化学、生化学及び構造化学の分野においても重要な役割を演じてきた。これらのなかでd電子を一有するバナジウム(IV)イオンを中心金属とするサリチリデンイミナト錯体は他のシッフ塩基錯体に比べ研究例が少ない。バナジウムは+4価の酸化状態ではバナジウムに酸素が一原子結合し、いわゆるバナジルイオン、 VO^{2+} (オキソバナジウム)として存在するのが最も安定な状態であるが、このバナジウム原子に結合している酸素原子の影響を調べることは、3d遷移元素では比較的珍しいオキソ金属イオンの錯体に関する研究の進歩に貢献し、また金属酵素の機能や合成反応における触媒活性に関する研究の基礎ともなりうる点で意義が深いと思われる。

本論文はシッフ塩基オキソバナジウム(IV)錯体及び関連した金属錯体を合成し、得られた錯体の構造、性質について主として電子スペクトル及び磁性との関連について考察したもので内容は緒論および本文5章と結論からなり、緒論ではこの研究分野の概要を述べ本研究の目的を記述している。

第1章では、サリチリアルデヒド及びその誘導体とアルキルアミンから得られるシッフ塩基のオキソバナジウム(IV)錯体を系統的に多数合成し、配位子の立体的な構造の微妙な差異が、得られた錯体の構造に与える影響を明らかにしている。

第2章では、サリチリアルデヒド及びその誘導体とアリアルアミンから得られるシッフ塩基のオキソバナジウム(IV)錯体を合成し、配位子の立体的な要因又は電子的効果が錯体の構造に与える影響を明らかにしている。

第3章では、サリチリアルデヒド及びその誘導体とアルカノールアミンから得られるオキソバナジウ

μ(IV)錯体を合成し、得られた錯体がアルカノールアミンのアルコール性水酸基の酸素原子を架橋基とする二量体を形成し、通常以下の磁気モーメントを有することから、バナジウム(IV)イオン間に相互作用が存在することを明らかにしている。

第4章では、生化学的に重要な化合物であるピリドキサールと種々のアミンから得られるシッフ塩基のオキソバナジウム(IV)、ニッケル(III)及び銅(III)錯体を多数合成し、得られた錯体のキャラクタリゼーションを行ってゐる。

第5章では、本論文の研究においてアルコール性水酸基の金属イオンに対する配位の挙動が、配位子の立体的要因並びに置換基の電子的効果により、種々異なることが明らかとなったので、オキソバナジウム(IV)錯体と同じ配位子を用いてニッケル(III)及びコバルト(III)錯体を合成し、オキソバナジウム(IV)錯体で得られた結果と比較し、更に1分子中に3個のアルコール性水酸基を有するトリエタノールアミンについてもアルコール性水酸基の配位の挙動を明らかにしている。

結論では本研究で得られた知見をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文はシッフ塩基錯体のなかで比較的研究例の少いサリチリデンイミナトオキソバナジウム(IV)錯体及び関連する遷移金属錯体を合成し、得られた錯体の構造、性質について主として電子スペクトル及び磁性との関連を調べることを目的としたもので、その成果を要約すると次の通りである。

- (1) N-アルキルサリチルアルジミン及びN-アリーールサリチルアルジミン陰イオンを配位子とする多数のオキソバナジウム(IV)錯体を合成し、その錯体のキャラクタリゼーションを行ってゐる。
- (2) 通常以下の磁気モーメントを有するシッフ塩基のオキソバナジウム(IV)錯体について、バナジウム(IV)イオン間にスピン交換相互作用の存在することを明らかにしている。
- (3) 生化学的にも重要なピリドキサールと種々のアミンから得られるシッフ塩基のオキソバナジウム(IV)錯体を単離し、その構造を明らかにしている。
- (4) シッフ塩基錯体におけるアルコール性水酸基の配位挙動を明らかにしている。

以上の研究結果は錯体化学及び分析化学に関する学術及び応用の両面において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。