



Title	イミノオキシム金属錯体の合成と特性に関する研究
Author(s)	万, 松平
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/36466
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)	万	松	平
学位の種類	工	学	博士
学位記番号	第	8709	号
学位授与の日付	平成元年3月24日		
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系専攻		
	学位規則第5条第1項該当		
学位論文題目	イミノオキシム金属錯体の合成と特性に関する研究		
論文審査委員	(主査) 教授 村橋 俊一		
	(副査) 教授 斎藤 太郎 教授 今中 信利		

論文内容の要旨

オキシムなど種々の有機配位子の金属錯体の研究が活発に行われ、多くの重要な知見が得られている。例えば、ジメチルグリオキシムは二価のニッケルイオンと安定な錯体を生成することから二価のニッケルイオンの定量分析の試薬として使用されている。また、オキシム錯体はよく金属抽出に使われる。最近では、金属錯体はキレート効果のみならず、酸素運搬、酸化反応、発ガン機構などの生化学的に重要な役割を果していることからその重要度は益々高まりつつある。

本論文は炭素数2を隔てて、オキシム、イミン、アミンが存在する β -アミノエチルイミノオキシム($HONC(CH_3)C(CH_3)NCH_2CH_2N(R)R'$; $Hdox-enRR'$)を配位子とする金属錯体の合成、構造、特性についての研究を行ったものである。種々の金属イオンに対してどのような錯体を生成するか、これらの錯体はどのような構造であるか、配位子の錯体の構造に与える影響、また共存する陰イオンの錯体に対する効果などを明らかにすることは配位化学的に興味深いと考えられる。これらの研究は金属に対するキレート効果や生体酸化などを解明する基礎的な知見を与えるものであり、配位化学の基礎的及び応用の分野の発展に貢献するものと考えられる。

第二章では、ニッケル錯体の合成と性質を述べている。二価のニッケル塩(NiX_2)とイミノオキシム($Hdox-enRR'$)とを反応させると、陰イオン X の性格によって三つの型の錯体が得られ、共存する陰イオンの構造への影響が大きいことがわかった。六配位ニッケル錯体の電子スペクトルから、イミノオキシムの配位子場遷移エネルギー(10Dq)を計算すると、この配位子は分光化学系列で高い位置にあり、強い配位子であることがわかる。また、反磁性の平面ニッケル錯体が単離されたことは興味深い結果である。

第三章では、銅錯体の合成と性質を述べている。一価と二価の銅塩 (CuX および CuX_2) とイミノオキシムと反応させると、複核四配位、五配位、四量体又は混合物などの数種類の錯体が単離された。それは、共存陰イオンの構造への影響と共に、イミノオキシムの置換基による影響を示している。ニッケル錯体と異なって、これらの銅錯体では、二つの $Cu(I)$ イオンの間に反強磁性型の相互作用が存在している。

第四章では、パラジウム錯体の合成と性質を述べている。二価のパラジウム塩とイミノオキシムを反応させると、三種類の平面錯体が得られた。二価のパラジウムイオンは二価のニッケルイオンと同じ d^8 電子構造を持つが、四配位錯体が形成する傾向が大きい。また、Ni 錯体のような複核錯体は得られなかつた。これは金属イオンによる錯体の構造への影響が大きいことを示している。チオシアノ酸錯体では、硫黄で配位する錯体が多いが、窒素で配位する錯体が得られるのは興味深い。また、Ni や Cu と異なって、ハロゲン化物イオンで配位する錯体も得られた。

第五章では、コバルト錯体と希土類金属錯体の合成と性質を述べている。二種の低スピンのチオシアノ酸コバルト錯体が得られた。これらの錯体のコバルトはいずれも三価で、六配位構造を取っている。チオシアノ酸イオンの配位能力は強いが、ニッケル錯体の場合と異なって、チオシアノ酸イオンが配位しない錯体が得られた。もう一種の錯体は、コバルトに配位しているのと配位していない二種のチオシアノ酸イオンが存在している。これらの二種の錯体はいずれも六配位であり、コバルトはニッケルよりも安定な六配位錯体を形成する傾向が大きいことがわかる。新しい方法によって希土類イミノオキシム錯体を合成した。これらの錯体の構造はまだ結論されないが、その金属と配位子との共有結合性は相当する希土類のハロゲン化物錯体より大きいことがわかった。

論文の審査結果の要旨

オキシム錯体は分析化学、生化学、金属抽出など種々の分野で応用されているが、これをさらに活用するためには多座配位オキシム錯体の配位形式や配位能に関する研究が必要である。本論文は炭素数 2 を隔てて、オキシム、イミン、アミンが存在する多座配位子 β -アミノエチルイミノオキシムを配位子とする種々の金属錯体を合成し、その構造と特性に関する系統的研究を行ったものである。

イミノオキシムとニッケル、銅、パラジウム、コバルト塩との反応により、多数の金属錯体を合成し、磁性、赤外および電子スペクトル、X線結晶解析により構造を決定している。分光学的考察によりイミノオキシムが強い配位子であることを示し、イミノオキシムの配位様式には、二座、三座、架橋四座配位子等様々な形式があることを明らかにしている。また、金属イオンと錯体の構造の相関性、金属塩の配位子と錯体の構造との相関性、多核錯体における金属間の磁気的相互作用の特性などについて新しい知見を得ている。さらに、新手法を用いて希土類イミノオキシム錯体の合成に成功し、これらの錯体が f 軌道に基づく特性を示すことを明らかにしている。

以上、本論文はイミノオキシムの金属錯体を合成し、構造化学的考察を行って、配位化学の重要な基礎的知見を得たものであり、学位論文として価値あるものと認める。