

Title	Syntheses of Metal Complexes with Salicylaldehyde-type Schiff Bases and the Extended Ligands
Author(s)	武内, 章
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37730
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	武内章
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第 10098 号
学位授与年月日	平成 4 年 3 月 18 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	Syntheses of Metal Complexes with Salicylaldehyde-type Schiff Bases and the Extended Ligands (サリチルアルデヒド型 Schiff 塩基金属錯体とその拡張型の合成)
論文審査委員	(主査) 教授 海崎 純男 (副査) 教授 久司 佳彦 教授 徂徠 道夫 教授 大野 健

論文内容の要旨

サリチルアルデヒド型 Schiff 塩基でいくつかの新化合物を合成することに成功した。

(1) f-ブロック元素の錯体

八配位の新型化合物 $[\text{Ce}(\text{X-Salen})_2]$ と、これを $\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Eu, Tm}$, に拡張した同型の $\text{pipH}[\text{Ln}(\text{H-Salen})_2]$; $\text{pipH}=\text{ピペリジニウムイオン}$ を合成し、アンチプリズム構造を X線解析で確定した。

ウラン錯体, $\text{UO}_2(\text{X-Sal, R.H})_2(\text{NO}_3)_2$ を合成した。Schiff 塩基が陰イオンにならないで、分子のまま配位する新奇な化合物であった。

(2) Schiff 塩基ニッケル(II) と銅(II) 錯体の異性体単離

単離に挑戦して、異性体(反磁性・常磁性)化合物群を合成した。同様に Schiff 塩基銅(II) 錯体の異性体も検討した。X-置換サルチルアルデヒドの X の電子供与性や電子吸引性と RNH_2 の R の立体障害などを考慮した合成を系統的におこなった。

R の立体障害 + X の電子条件 + 分子の形による結晶のパッキング, 再結晶溶媒差と析出温度差が、作用因となる。

同時に異性体単離方法の開発を試み、通常の合成法と異なる加熱合成法を一般性のある方法として確立した。

(3) アミドとアルデヒドの脱水縮合鑄型反応による新奇錯体の合成

アルデヒドとセミカルバジドはヒドラジン側の NH_2 が反応して通常の Schiff 塩基をつくるが、ア

ミド側のNH₂は反応しないで、そのまま残る。これを反応させて新奇な配位子を含む二価の金属錯体の合成に成功した。

セミカルバジドと2個のサリチルアルデヒドが縮合した1, 4-ジサリチリデンセミカルバジド(H₃SSS)を含む、新奇型のM Ni(SSS) (M=Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺)とNi(SSS)を合成し、X線解析でC(O)N=CHの存在を確認し、Ni(X-Salen)型と比較した。Co(II), Cu(II), Pd(II)の錯体も同様の鑄型反応を用いて合成に成功した。

論文審査の結果の要旨

本論文では、サリチルアルデヒド型シッフ塩基Ni(II)およびCu(II)錯体の新合成法を開発し、従来のSacconiらの配位構造異性体に関する定説を覆した。またシッフ塩基八配位ランタノイド錯体を見いだした。さらにアミドとのシッフ塩基の拡張型Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd(II)錯体の合成に初めて成功した。これらの錯体合成の研究には、錯体化学の基礎研究に寄与する成果が多く含まれている。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。