



Title	Crystallography and Structural Chemistry of Novel Nickel and Copper Complexes
Author(s)	徐, 端鈞
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38349
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	徐端鉤
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第10297号
学位授与年月日	平成4年4月1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	Crystallography and Structural Chemistry of Novel Nickel and Copper Complexes (新奇なニッケル及び銅錯体の結晶学と構造化学)
論文審査委員	(主査) 教授 笠井暢民 教授 松田治和 教授 園田昇 教授 村井真二 教授 大城芳樹 教授 竹本喜一 教授 坂田祥光

論文内容の要旨

本論文は新奇なニッケル及び銅錯体14個の分子構造、結晶構造をX線結晶解析より求め、その結果に基づいて、これら錯体の化学反応性、化学結合性、及び磁気的性質を検討したものである。

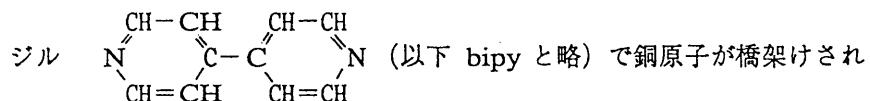
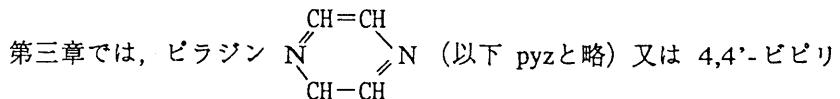
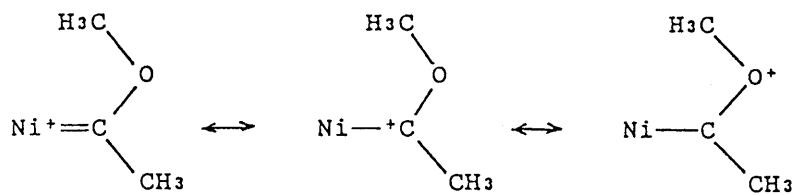
本論文は序論、本論3章、及び結論よりなる。

序論では本研究を始めるに至った背景及び本論文の構成について述べた。

第一章では、(オルトメトキシフェニル)ニッケル(II)錯体、*trans*-Ni[C₆H₃(OCH₃-o)₂(PR₂R')₂ (ここにR=CH₃、R'=C₆H₅), 及び同様の錯体でオルトメトキシフェニル基[C₆H₃(OCH₃-o)]のメタ位が段階的にプロム化されたもの、*trans*-Ni[C₆H₂Br(OCH₃-o)₂](PR₂PR')₂並びに*trans*-Ni[C₆HBr₂(OCH₃-o)₂](PR₂R')₂の合計6個の錯体をとりあげ、まず各分子の立体構造を求め、次いでこれら錯体内で互いにトランスクの位置にある三級ホスヒン配位子PR₂R'の分子間交換反応に及ぼすオルトメトキシフェニル基の置換基の立体効果について検討している。

第二章に於いては、2つのニッケルカルベン錯体Ni(C₆Cl)₅(Pr₂R')₂・{C(OCH₃)CH₃}BF₄ (ここにR=CH₃、R'=CH₃又はC₆H₅)と対応するニッケルビニル錯体Ni(C₆Cl₅)(PR₃)₂{C(OCH₃)=CH₂} (ここにR=R=CH₃)の分子構造を求め、ニッケルカルベン錯体の本質を検討した。

カルベン錯体中のNi(II)-C(カルベン)距離は、これまでに報告されたNi(II)-(カルベン)結合距離の中で最も短く、有意なπ電子逆供与のあることを示唆しており、ビニル化合物と比較して少し短かめのNi-P距離もこの結果とよく対応している。C(カルベン)-O距離は部分的なNi-C二重結合性の存在を示している。結論として次のような共鳴構造の存在を考えている。



μ -pyz-[CuNH(CH₂COO)₂(H₂O)₂]₂ · 2H₂O (Z1),

μ -pyz-[Cu(C₄H₁₀N₃)(ClO₄)₂]₂ (Z2),

[μ -bipy-Cu(C₄H₁₀N₂)(ClO₄)₂]₂ (Y1),

μ -bipy-[CuNH(CH₂COO)₂]₂ (Y2),

μ -bipy-[Cu(C₄H₁₀N₃)(H₂O)₂ · 2H₂O (Y3)

それぞれの結晶、分子構造を求め、その結果を基にESR測定から明らかになったこれら錯体の超交換相互作用の構造依存性を検討した。その結果、超交換相互作用の観察された3つの複核錯体 Z1, Z2, 及び Y1 では2つの銅原子の間に橋架けしている pyz あるいは bipy 配位子の分子平面が銅原子の XY 面に対し傾いているため、銅原子中で不対電子の占める軌道と橋架け配位子の分子軌道が重なり合うことを見いだした。これに対し、超交換相互作用の認められなかつた2つの錯体内のうち、Y2 では bipy 配位子の分子平面と銅原子の XY 平面とのなす角が小さいため、2つの銅原子との間の分子軌道の重なりが不十分で、一方 Y3 では bipy 中の2つのピリジン環が平行でなくねじれしており bipy 配位子内の分子軌道の重なりが十分でないため、両錯体とも離れた銅原子間のスピノースピン相互作用を起すには十分でないことが説明できた。

結論では全体の要約を述べた。

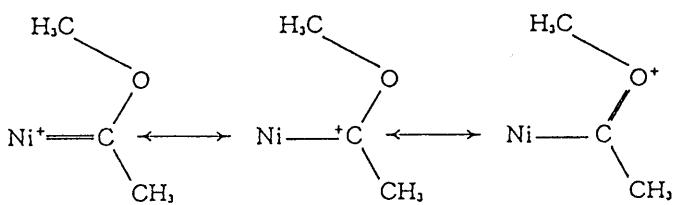
論文審査の結果の要旨

本論文はニッケル及び銅を含む新奇な錯体合計14個を取り上げ、X線結晶構造解析により結晶構造、分子構造を求め、これら錯体の化学反応性、化学結合性、及び磁気的性質を検討したものである。主な成果を要約すると次の通りである。

先ず（オルトメトキシ）フェニルニッケル（II）錯体 *trans*-Ni[C₆H₃(OCH₃-o)₂]₂(PR₂R')₂（ここにR=CH₃、R'=CH₃又はC₆H₅）及びオルトメトキシフェニル基のメタ位が段階的にプロム化された錯体 *trans*-Ni[C₆H₂Br(OCH₃-o)₂]₂(PR₂R')₂並びに *trans*-Ni[C₆HBr₂(OCH₃-o)₂]₂(PR₂R')₂においては、メタ位のプロムとメトキシメチル基との立体反発によりメトキシ基がニッケルの第五、第六配位座の近傍に位置して、一酸化炭素の親核攻撃を困難にしていると推定している。

次に2つのニッケルカルベン錯体 [Ni(C₆Cl₅)(PR₂R')₂ {C(OCH₃)CH₃}]BF₄（ここにR=CH₃、R'=CH₃又は

C_6H_5)) と対応するニッケルビニル錯体 $[Ni(C_6Cl_5)(PR_3)_2 \{ C(OCH_3)=CH_2 \} BF_4]$ (ここに $R=CH_3$) の分子構造を比較し, カルベン錯体中の $Ni(II)-C$ (カルベン) 距離はこれまでに報告された $Ni(II)-C$ (カルベン) 距離中最も短く, 有意な π 電子逆供与の存在を推定でき, またビニル化合物の $Ni-P$ 距離と比較してカルベン錯体中の少し短めの $Ni-P$ 距離も上記結果とよく対応している。C (カルベン) -O 結合距離は部分的な $Ni-C$ 二重結合性の存在を示している。結論として次のような共鳴構造の存在を考えている。



さらにピラジン又は4, 4-ビピリジルで銅原子が橋架けされた銅の複核錯体については, ESR 測定から磁気超交換相互作用の存在が明らかな3つの錯体Z1, Z2, Y1では2つの銅原子を橋架けしているピラジソ又は4, 4-ビピリジル配位子の分子平面が銅原子のXY面に対して傾いており, 銅原子中の不対電子の占める軌道と橋架け分子の軌道が十分重なり合うことを見いだしている。一方, 磁気超交換相互作用のないY2では4, 4-ビピリジル配位子の分子平面と銅原子の不対電子の占有軌道との重なりが不十分であり, Y3では4, 4-ビピリジル中の2つのピリジソ環がねじれているため, Y2, Y3両錯体とも離れた銅原子のスピソースピソ相互作用を起すに十分でないことを明らかにしている。

以上の結果は構造化学に貢献するのみならず有機金属化学に寄与するところが大きく, さらには有機合成化学の基礎及び応用並びに工業的にも意義深く, 博士論文として価値あるものと認める。