

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、 〈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	徐 端 鈞
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 0 2 9 7 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。

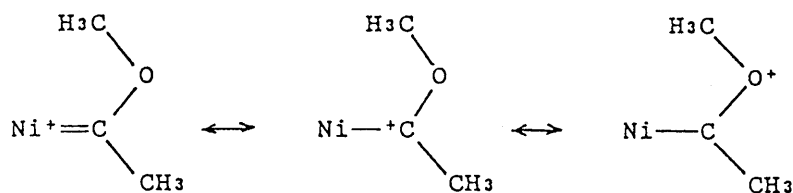
本論文は序論, 本論3章, 及び結論よりなる。

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, $trans-Ni[C_6H_3(OCH_3-o)_2(PR_2R')]_2$ (ここに $R=CH_3$, $R'=C_6H_5$), 及び同様の錯体でオルトメトキシフェニル基 $[C_6H_3(OCH_3-o)]$ のメタ位が段階的にブrom化されたもの, $trans-Ni[C_6H_2Br(OCH_3-o)_2]_2(PR_2R')_2$ 並びに $trans-Ni[C_6HBr_2(OCH_3-o)_2]_2(PR_2R')_2$ の合計6個の錯体を取りあげ, 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の位置にある三級ホスヒン配位子 PR_2R' 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 $Ni(C_6Cl_5)(PR_2R')_2 \cdot \{C(OCH_3)CH_3\}BF_4$ (ここに $R=CH_3$, $R'=CH_3$ 又は C_6H_5) と対応するニッケルビニル錯体 $Ni(C_6Cl_5)(PR_2R')_2 \{C(OCH_3)=CH_2\}$ (ここに $R=R=CH_3$) 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。

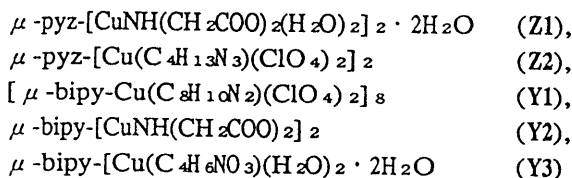
カルベン錯体中の $Ni(II)-C$ (カルベン) 距離は, これまでに報告された $Ni(II)-C$ (カルベン) 結合距離の中で最も短く, 有意な π 電子逆供与のあることを示唆しており, ビニル化合物と比較して少し短かめの $Ni-P$ 距離もこの結果とよく対応している。 C (カルベン) $-O$ 距離は部分的な $Ni-C$ 二重結合性の存在を示している。結論として次のような共鳴構造の存在を考えている。



第三章では、ピラジン $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH} \end{array}$ (以下 pyz と略) 又は 4,4'-ビピリ

ジル $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \quad \text{CH}-\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}=\text{CH} \quad \text{CH}=\text{CH} \end{array}$ (以下 bipy と略) で銅原子が橋架けされ

た 5 個の銅複核錯体



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った 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ン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。

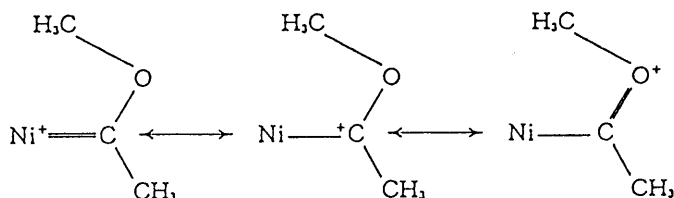
論文審査の結果の要旨

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，及び磁氣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。

まず (オルトメトキシ) フェニルニッケル (II) 錯体 $\text{trans-Ni}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3\text{-}o)_2]_2(\text{PR}_2\text{R}')_2$ (ここに $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{CH}_3$ 又は C_6H_5) 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 $\text{trans-Ni}[\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}(\text{OCH}_3\text{-}o)_2]_2(\text{PR}_2\text{R}')_2$ 並びに $\text{trans-Ni}[\text{C}_6\text{HBr}_2(\text{OCH}_3\text{-}o)_2]_2(\text{PR}_2\text{R}')_2$ 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 $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{Cl}_5)(\text{PR}_2\text{R}')_2\{\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3\}]\text{BF}_4$ (ここに $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{CH}_3$ 又は

C₆H₅)) と対応するニッケルビニル錯体[Ni(C₆Cl₅)(PR₃)₂{C(OCH₃)=CH₂}BF₄(ここにR=CH₃)]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-ピ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ン又は4,4-ピ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-ピ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-ピピリジル中の2つのピリジン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ン-スピン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。