

Title	Synthesis and Physical Properties of Metal-Metal Bonded Dinuclear and Tetranuclear Complexes Supported by Tridentate 6-Diphenylphosphino-2-pyridonate Ligands
Author(s)	田中, 光洋
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40673
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	田中光洋
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第13977号
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	Synthesis and Physical Properties of Metal-Metal Bonded Dinuclear and Tetranuclear Complexes Supported by Tridentate 6-Diphenylphosphino-2-pyridonate Ligands (6-ジフェニルホスフィノ-2-ピリドナートを支持配位子とする金属間 結合を有する二核及び四核錯体の合成と物性)
論文審査委員	(主査) 教授 谷 一英
	(副査) 教授 村橋 俊一 教授 岡田 正 教授 中村 晃 助教授 真島 和志

論文内容の要旨

金属結合を有する一次元化合物は電気伝導性、非線形光学特性など興味深い物性を示すため、これまで非常に多くの研究報告が行われてきた。これらの特性は金属結合が剛直で非局在化したd電子をもつことによると考えられる。しかしながらいままで報告されてきた金属結合を有する一次元化合物はパリエルズ歪みにより金属間相互作用が小さいことが知られている。一方、金属間多重結合を有する化合物から一次元化合物を合成する試みは環化反応などが起こり金属結合を主鎖にもつ一次元物質の合成は達成できていない。そこで、私は多重結合を有する二核錯体の金属結合の両端に金属を配位させ、その価数を制御することで金属結合を有する直線状四核錯体の合成を行った。この合成のため架橋三座O, N, P-配位子である6-ジフェニルホスフィノ-2-ピリドンを用いることにした。

まず二章ではこの三座配位子を用い、金属間四重結合を有するクロム二核錯体を合成した。この錯体は配位子の酸素、窒素部分で架橋した二核錯体で、金属間結合の両端に他の金属が配位しやすいように遊離のリン原子が位置している。このクロム二核錯体と種々の白金錯体とを反応させ5種類の直線状四核錯体の合成を行った。このうち、両端に白金ジメチルが配位した直線状四核錯体はX線構造解析により構造を決定した。これらの錯体の固体NMRおよび磁気測定を行い金属間結合の性質について調べ、クロム間距離が白金の置換基に依存して変化することを見出した。また、両端にパラジウムが配位した直線状四核錯体の合成を行い、三次の非線形光学特性について検討を行った。この結果、直線状四核錯体は原料のクロム二核錯体よりも二桁以上大きい三次の非線形分子分極率を示し、金属間結合の寄与が大きく関与していることを明らかにした。

三章ではクロム二核錯体と様々なロジウム一価錯体と反応させ3種類の四核錯体を合成した。このうち塩素とカルボニルを配位子とするロジウムを末端に持つ直線状四核錯体は紫外可視吸収スペクトル及び赤外吸収スペクトルからロジウムとクロムの間に配位結合がありクロム-クロム間に四重結合が保たれることがわかった。

四章では三座配位子を用い金属間四重結合を有するレニウム二核錯体を合成した。レニウム二核錯体の構造は三座配位子がレニウム-レニウム結合に対しシスに配位している非常に希な例であることを見出した。またレニウム二核錯体は先ほどのクロム二核錯体と同様に金属間結合の両端に他の遷移金属が配位しやすいようにホスフィンが位置しているため、レニウム二核錯体と白金及び金錯体を反応させることにより、それぞれレニウム-白金四核錯体、レニウム-金四核錯体を合成した。これらの錯体はレニウムと白金、あるいはレニウムと金との間に結合を持たないことを紫外可視吸収スペクトルより明らかにした。

五章、六章でも同様に三座配位子を用い、パラジウム、白金、ロジウム二核錯体を合成し分子構造を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

遷移金属の金属-金属結合は剛直で非局在化したd電子をもつため、そうした金属-金属結合を部分的に有する一次元化合物は、電気伝導性、非線形光学特性など興味深い物性を示すことが多い。しかしながらこれまで報告された金属-金属結合を有する一次元化合物はパイエルス歪みにより金属間相互作用が小さい。また金属間多重結合を有する化合物から一次元化合物を合成する試みは環化反応などが起こり金属結合を主鎖にもつ一次元物質の合成は達成できていない。本論文は、架橋三座O, N, P-配位子である6-ジフェニルホスフィノ-2-ピリドンを用い系統的に様々な金属種の二核錯体を合成し、そのうち多重結合を有する二核錯体の金属結合の両端にさらに他の金属を配位させその価数を制御することで金属結合を有する直線状四核錯体の合成を行い、なおかつその物理的性質について研究を行っているもので、全体は六章からなっている。このうち第一章は全体の概念を表しており研究の成果は第二章以降で述べられている。

第二章ではこの三座配位子を用い、クロム二核錯体を合成している。この錯体は配位子の酸素、窒素部分で架橋した金属間四重結合を有する二核錯体で、金属間結合の両端に他の金属が配位しやすいように遊離のリン原子が位置している。さらにこのクロム二核錯体と種々の白金錯体とを反応させ5種類の直線状四核錯体の合成を行い、これらの錯体の固体NMR および磁気測定を行い金属間結合の性質について調べ、クロム間距離が白金の置換基に依存して変化することを見出している。また、両端にパラジウムが配位した直線状四核錯体の合成を行い、三次の非線形光学特性について検討を行った結果、直線状四核錯体は原料のクロム二核錯体よりも二桁以上大きい三次の非線形分子分極率を示し、金属間結合の寄与が大きく関与していることを明らかにしている。

第三章では上述のクロム二核錯体と様々なロジウム一価錯体とを反応させ3種類の四核錯体を合成している。このうち塩素とカルボニルを配位子とするロジウムを末端に持つ直線状四核錯体は紫外可視吸収スペクトル及び赤外吸収スペクトルからロジウムとクロムの間に配位結合があり、なおかつクロム-クロム間に四重結合が保持されることを示している。

第四章では金属間四重結合を有するレニウム二核錯体を合成したが、その構造は2つの μ_2 -三座配位子がレニウム-レニウム結合に対しシスに配位している最初の例である。また、この錯体の金属間結合の両端に位置している遊離のリン原子と、白金及び金錯体を反応させ、それぞれレニウム-白金四核錯体、レニウム-金四核錯体を合成している。これらの錯体はレニウムと白金、あるいはレニウムと金との間に結合を持たないことを紫外可視吸収スペクトルより明らかにしている。

第五章、六章でも同様に上記三座配位子を用い、パラジウム、白金、ロジウム二核錯体を合成し分子構造を明らかにしている。

以上のように本論文は、多重結合と配位結合を組み合わせるといった新しい概念のもとで直線状四核錯体の合成に成功し、その磁氣的性質、三次の非線形光学特性を明らかにしており、博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。