

Title	A Study on Structures and Reactivity of Paramagnetic Square-Planar Four Coordinate Cobalt(III) Complexes
Author(s)	八木, 崇
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/43591">https://hdl.handle.net/11094/43591</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

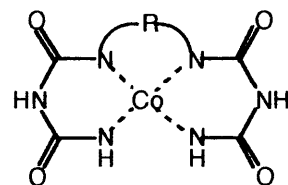
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	八木 崇 <small>たかし</small>
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 16764 号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	A Study on Structures and Reactivity of Paramagnetic Square-Planar Four Coordinate Cobalt(III) Complexes (常磁性平面四配位コバルト(III)錯体の構造および反応性に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 海崎 純男  (副査) 教授 鈴木晋一郎 教授 今野 巧

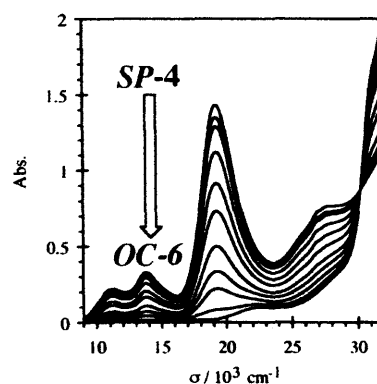
## 論文内容の要旨

近年、分子認識などの機能や新規物性を創出を目的として、超分子化学が注目され多くの研究が行われており、弱い相互作用(水素結合、転位結合など)を駆使してより大きな分子の段階的な構築や、機能分子の集積により新規物性が期待される。ビスピウレタト  $\text{Co}^{\text{III}}$  錯体は、配位子内に水素結合部位が存在し超分子構築における基本単位として利用可能であり、 $\text{Co}$  イオン上に空の配位結合部位が存在し分子認識などの機能が期待できる。この論文では、配位不飽和な  $\text{Co}^{\text{III}}$  における機能発現を目的として、新規ビスピウレタト  $\text{Co}^{\text{III}}$  錯体を合成し、錯体と単座配位子との溶液中での付加反応について研究を行った。

ビスピウレタト  $\text{Co}^{\text{III}}$  錯体

合成したビスピウレタト型  $\text{Co}^{\text{III}}$  錯体は、構造解析、磁化率測定などから、平面四配位構造をもち、中間スピン ( $S=1$ ) の常磁性であることがわかった。配位した4つの配位子は、強い  $\sigma$  供与性を持っており金属イオンの  $d$  軌道のうち  $dx^2-y^2$  軌道のみを大きく不安定化する。その結果、金属イオンの  $d$  電子は残りの4つの  $d$  軌道に多重度が最大になるように占有し、 $\text{Co}^{\text{III}}$  ( $d^6$ ) では  $S=1$  となる。また、強い  $\sigma$  供与性のために  $\text{Co}^{\text{III}}$  上のルイス酸性が低下し四配位状態が安定化すると考えられる。

溶液中におけるビスピウレタト型  $\text{Co}^{\text{III}}$  錯体と単座転位子の付加反応性について、吸収スペクトルの解析から、生成する錯体は単座転位子の電子状態を反映していることがわかった。 $\sigma$  供与性のみを有するアミン系の単座転位子では五配位錯体は生成せず六配位錯体のみが生成する。しかし、 $\sigma$  供与性と  $\pi$  受容性を持つ配位子は、高い電子密度を持つ  $\text{Co}^{\text{III}}$  から配位子への逆供与により、五配位構造が安定化する。CNは  $\pi$  受容性と強い  $\sigma$  供与性を持つ配位子であることから五配位、六配位錯体が生成すると考えられる。また、生成した五配位、六配位錯体は、反磁性の錯体で、 $\text{Co}^{\text{III}}$  まわりは四角錐および八面体の構造である。分光学的測定と併せて、 $\text{Co}$  原子から CN の C 原子への  $\pi$  逆結合により  $\text{Co}^{\text{III}}$  錯体では珍しい四角錐構造が安定化していることが確認された。これらの付加反応は温度変化によっても観測され、吸収スペクトルの変化からえられた熱力学的定数は、総分子数の変化によるエントロピー効

ビスピウレタト  $\text{Co}^{\text{III}}$  錯体とピリジンの DMSO 溶液中における吸収スペクトル

果と結合生成に伴うエンタルピー効果を反映した値となった。

以上より、ビスビウレタト  $\text{Co}^{\text{III}}$  錯体における単座転位子の電子状態と生成する錯体の配位数の関係が明らかになった。このことから、通常は六配位八面体型が一般的である  $\text{Co}^{\text{III}}$  錯体において、四転位平面型  $\text{Co}^{\text{III}}$  錯体の安定化の要因と、それに対して五配位、六配位錯体の生成する要因に関する知見が得られた。

#### 論文審査の結果の要旨

この論文では、種々のビスビウレタト型 4 座配位子を含む四配位平面型コバルト (III) 錯体を合成し、それらの付加反応およびそれによって生成する五配位、六配位錯体の X 線構造解析の研究から、四配位平面型コバルト (III) 錯体の安定化および五配位、六配位錯体の生成する要因を付加する配位子の電子状態と関連つけて明らかにし、新しい重要な知見が得られたので、博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。