

Title	シッフ塩基を配位子とする第六族遷移元素(クロム、モリブデン、タングステン)錯体の合成および性質
Author(s)	山内, 克素
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/466
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

[50]

氏名・(本籍)	やま の うち かつ もと 山 内 克 素
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 3 1 1 5 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 3 月 25 日
学位授与の要件	基礎工学研究科化学系 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	シッフ塩基を配位子とする第六族遷移元素(クロム、モリブデン、タングステン)錯体の合成および性質
論文審査委員	(主査) 教 授 山田祥一郎 (副査) 教 授 守谷 一郎 教 授 大塚齊之助 教 授 中原 昭次

論 文 内 容 の 要 旨

これまでに、シッフ塩基の金属錯体、とくに、3d遷移元素錯体については、多方面にわたり、数多くの研究がなされ、配位化学の発展に寄与する多くの重要な結論が得られてきた。しかし、クロム錯体については、主に実験的困難のため、まったく研究がなされていない。また、一般に、4dとくに5d遷移元素錯体についての研究は、3d遷移元素錯体についての研究に比べ、おどろくほど少ない。さらに、クロムと同じく第六族に属するモリブデンおよびタングステンは、3d遷移元素では比較的珍しいオキソ錯体を作るが、この方面の研究もほとんどなされていない。本研究は、シッフ塩基、その中でも、もっとも代表的なサリチリデンイミンの第六族遷移元素錯体の化学を明らかにすると同時に、これらの金属元素の配位化学の領域での基礎的知見を得ることを目的として行なった。

第1部では、クロム錯体について述べる。二座配位のサリチリデンイミンのトリス-キレート錯体、四座配位のビス(サリチルアルデヒド)-およびビス(アセチルアセトン)-エチレンジイミンを配位子とする六配位クロム(III)錯体を、エチレングリコール法などの新合成法を用いることによって、系統的に合成した。対応するコバルト(III)錯体との比較から多くの興味ある知見が得られた。また、結晶場パラメーター(Dq)を決定し、今までに知られていなかった分光化学系列中におけるサリチリデンイミンの位置を決定した。

第2部では、モリブデン錯体について述べる。この場合にも、新合成法を創案し、多数の二座、三座および四座配位のサリチリデンイミン錯体を合成した。例えば、二座配位のサリチリデンイミンのジオキソモリブデン(VI)錯体では、モリブデニル(MoO_2^{2+})基はシス構造をとっていると結論された。また、モリブデン(VI)錯体以外に、モリブデン(V)を含む複核および多核錯体も得られた。三座配位のシッフ塩基の研究からも、今までにモリブデン(VI)錯体では、あまり知られていない型の多核錯体およびジオキソヒドロキソ($\text{MoO}_2(\text{OH})^+$)基をもつ錯体が見出された。さらに、通常、平面四座配位

を取ることが知られているビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミンを配位子とした場合でも、やはり MoO_2^{2+} 基はシス構造をとっており、この配位子が平面から歪んだ形で配位していると結論された。単座配位子と非平面構造をとったこの種の四座配位子を含む六配位錯体は、これが初めての例である。

第3部では、タングステン錯体について述べる。タングステン(VI)オキソテトラクロリドと種々のサリチリデンイミンとの反応から、多数のオキソタングステン(VI)錯体を合成することに成功し、それらの反応、性質および構造について興味ある結果が得られた。例えば、ビス(サリチルアルデヒド)エチレンジイミンの場合には、この配位子が2つのタングステン(VI)間を架橋し、1つのタングステン(VI)に関しては、二座配位子として働いている非常に珍しい複核錯体を得られた。また、タングステン(VI)ジオキソジクロリドとN-アリルサリチリデンイミンとの反応から、少数の例しか知られていないサリチリデンイミンが分子の形で配位しているジオキソタングステン(VI)錯体も得られた。

論文の審査結果の要旨

本論文はサリチルアルデヒド系 Schiff 塩基の第六族遷移元素(クロム、モリブデン、タングステン)錯体を系統的に合成し、その構造や性質を調べたものである。第一部では、新しい合成法を考案して種々の Schiff 塩基クロム錯体の合成に成功し、その電子スペクトルから、分光化学系列中におけるサリチルアルジミンの位置を明確に決定している。第二部と第三部ではモリブデン(4d)およびタングステン(5d)の Schiff 塩基錯体を多数、新しく合成し、その構造について研究している。合成された錯体中ではモリブデニル(MoO_2^{2+})はシス構造を持つことを明らかにするとともに、平面構造を強く要求する Salen モリブデニル錯体中でも、Salenが平面から歪んでいることを結論している。また、Schiff 塩基が分子の形で配位している珍しいタングステン錯体も単離された。上述のように、本研究は Schiff 塩基の第六族遷移元素錯体を系統的に研究し、この領域における主要な点を、ほぼすべて明らかにしている。配位化学全般にとっても重要な結論が得られており、また、珍しい型の興味ある化合物も多数、得られている。よって、本論文は工学博士の学位に値するものと判断される。