

Title	Studies on Structures and Electronic States of Copper (II) Complexes with Imidate Ligands
Author(s)	Akitsu, Takashiro
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3169122
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	秋津貴城
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 15161 号
学位授与年月日	平成12年3月24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	Studies on Structures and Electronic States of Copper (II) Complexes with Imidate Ligands. (酸イミドを配位子とする銅(II)錯体の構造と電子状態)
論文審査委員	(主査) 教授 久司 佳彦 (副査) 教授 海崎 純男 教授 鈴木晋一郎

論文内容の要旨

窒素で単座配位する succinimide (succim) や 5, 5-diphenyl-hydantoin (phent) などの酸イミド (imidate) と、アミン (amine) を配位子とする銅(II)錯体の多くは、結晶中で四配位平面型 $[\text{CuN}_4]$ 配位構造をとる。この系は配位子の立体要因と電子的効果により、多様な配位構造をとる可能性があるが、その生成要因は複雑である。とりわけ、電子的効果の手がかりとなる、四配位平面型銅(II)錯体の d-d 遷移の帰属は、現在まで定説がない。

本研究では、配位構造や配位結合性の比較に適した多様な類縁錯体を系統的に合成し、生成要因を検討した。続いて、これらのうち適当な錯体の偏光結晶スペクトルを解析し、四配位平面型 $[\text{CuN}_4]$ 錯体の d-d 遷移を合理的に帰属した。

trans- $[\text{Cu}(\text{imidate})_2(\text{phenea})_2]$ (phenea = 1-phenylethylamine) 錯体は、歪平面型 $[\text{CuN}_4]$ 配位構造をとる。配位子 phenea のキラリティーの異なる3種の光学異性体 (meso, optically active, racemic 体) の単離に初めて成功した。meso 体の歪みは大きく、optically active と racemic は同程度だった。これらは、合成中の R-, S-, 1-phenylethylamine の存在比に依存して選択的に得られた。

また、*trans*- $[\text{Cu}(\text{phent})_2(1, 2\text{-diphenea})_2]$ (1, 2-diphenea = 1, 2-diphenylethylamine) は歪平面型 $[\text{CuN}_4]$ 配位構造、*trans*- $[\text{Cu}(\text{succim})_2(1, 2\text{-diphenea})_2]$ は平面型 $[\text{CuN}_4]$ 配位構造であった。1, 2-diphenea 配位子のコンフォメーションについての考察をもとに、イミド配位子とアミン配位子のフェニル基の平行・垂直な配列関係から、配位構造は単座配位子の立体効果によって変化することを示した。

一方、succim が *cis* 位を占める初めての例となる六配位歪八面体型 $[\text{CuN}_4\text{O}_2]$ の $[\text{Cu}(\text{succim})_2(\text{N-Eten})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (N-Eten = N-ethylethylenediamine) の結晶構造を決定した。類縁錯体との比較から、イミド配位子は、アミン配位子より銅(II)イオンへの電子供与能が強く、アキシャル配位を阻止する性質がある。

さらに、二座キレートジイミン配位子を用いて、五配位四角錐型 $[\text{CuN}_4\text{O}]$ 配位構造の $[\text{Cu}(\text{succim})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$ H_2O と $[\text{Cu}(\text{succim})_2(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]$ (phen = 1, 10-phenanthroline, bpy = 2, 2'-bipyridine) が得られた。このように、適当な配位子を組み合わせ、それらの立体的・電子的効果により、歪平面型 $[\text{CuN}_4]$ 、五配位四角錐型 $[\text{CuN}_4\text{O}]$ 、六配位歪八面体型 $[\text{CuN}_4\text{O}_2]$ 配位構造まで拡張できた。

$[\text{CuN}_4]$ 錯体の系の d-d 遷移を帰属するため、平面型 $[\text{CuN}_4]$ (D_{2h} 対称) の、*trans*- $[\text{Cu}(\text{phent})_2(\text{R-chea})]$ (S-chea)], *trans*- $[\text{Cu}(\text{phent})_2(\text{R-chea})_2]$ (chea = 1-cyclohexylethylamine)、歪平面型 $[\text{CuN}_4]$ の *trans*-

[Cu (phent)₂ (R-phenea) (S-phenea)], *trans*- [Cu (phent)₂ (R-phenea)₂], [Cu(phent)₂ (S-phenea)₂], 平面型 [CuN₄] (D_{4h} 対称) の Rb₂ [Cu (succim)₄] 2 H₂O の偏光結晶電子スペクトルを測定した。*trans*- [Cu (phent)₂ (R-phenea) (S-phenea)] では、分子面の z 軸が結晶の b 軸とほぼ一致し、軌道対称性の選択律から、d_{z²}→d_{x²-y²} 遷移を初めて独立に観測できた。一連の *trans*- [Cu (imidate)₂ (amine)₂] の系について、同じ配位子の AOM パラメータは、異なる錯体でも同じ値を用いたが、合理的に d-d 遷移を帰属できた。[CuN₄] 配位構造の歪みが大きくなるにつれ、d_{yz}、d_{xz} 軌道の縮重が解け、軌道準位を変えずに、個々の遷移エネルギーが低下した。また、Rb₂ [Cu (succim)₄] 2 H₂O のスペクトルは、低波数側にショルダーがあるが、これはイミド面に垂直方向の p-性ローンペアにより、π-結合性をもつ Cu-N 配位結合が形成され、[CuN₄] 配位平面内に分布する d_{xy} 軌道と相互作用するためである。次のように 3 d 軌道準位を決定した。平面型 [CuN₄] : d_{x²-y²} > d_{xy} > d_{z²} > d_{yz}、d_{xz}。歪平面型 [CuN₄] : d_{x²-y²} > d_{xy} > d_{z²} > d_{yz} > d_{xz}。

論文審査の結果の要旨

酸イミドは銅と反応して平面 4 配位銅 (II) 錯体を生成する特異な窒素配位子として知られている。申請者はこの配位子を用い、単座配位のキラルなアミンと組み合わせることにより一連の銅 (II) 錯化合物を合成した。そして、それらの結晶構造を決定し、[CuN₄] の配位構造にもたらされる歪みの原因についてアミン上の置換基の重要性を明らかにした。さらに、これらの平面 [CuN₄] および歪み平面 [CuN₄] 錯体の対についてそれらの単結晶可視紫外吸収スペクトルを測定し、実験的な困難のためにこれまで未解決であった [CuN₄] 中の銅 (II) における d-d 遷移の帰属にも成功した。これらの成果は基本的な銅 (II) 錯体の化学に新しい知見を加えるものであり、よって、博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。