

Title	Synthesis, Magnetic Properties and Reactions of Chromium (III) and Cobalt (III) Dinuclear Complexes
Author(s)	藤原, 隆司
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3079350
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏 名	藤 原 隆 司
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 1 5 3 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 6 年 9 月 2 6 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 無機及び物理化学専攻
学 位 論 文 名	Synthesis, Magnetic Properties and Reactions of Chromium(III) and Cobalt(III) Dinuclear Complexes (クロム(III)およびコバルト(III)二核錯体の合成と磁氣的性質及び 反応に関する研究)
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 久司 佳彦

論 文 内 容 の 要 旨

クロム(III) およびコバルト(III) 二核錯体の研究は古くから行われているが、これらの錯体の性質と架橋、非架橋配位子の配位結合性との関係について系統的に研究した例は比較的少ない。本研究はクロム(III) およびコバルト(III) 二核錯体の種々の性質におよぼす架橋、非架橋配位子の影響を系統的に研究するため、種々の二核錯体を新規に合成し、それらの構造、磁性、反応性等についての研究を行った。

まず、2つのOHイオンによって架橋された [Cr(III) - Co(III)] 異種金属及び [Cr(III) - Cr(III)] 等種金属二核錯体 $[(nta)Cr(OH)_2M(N)_4]^+ (nta^{3-} = \text{ニトリロ三酢酸} : M = Co(III), Cr(III) : (N)_4 = \text{ジアミン})$ を、単核ジアクア錯体を水溶液中で縮合して容易に合成することができた。この [Cr(III) - Co(III)] 異種金属二核錯体は水溶液中でも安定であり、このタイプの安定な二核錯体は本研究で初めて合成された。このうち $[(nta)Cr(OH)_2Cr(en)_2]^+$ は種々のカルボン酸 (RCOOH) と反応し、カルボン酸架橋 [Cr(III) - Cr(III)] 錯体の $[(nta)Cr(OH)(RCOO)Cr(en)_2]^+$ を得た。また、クロム(II) カルボン酸錯体は水溶液中で三座アミン配位子 (bispicam = N, N-ビス(ピリジルメチルアミン)) と反応して、[Cr(III) - Cr(III)] 錯体の $[Cr_2(OH)_2(RCOO)(bispicam)_2]^{3+}$ が得られた。

それぞれの二核錯体について、重水素核NMRやX線結晶構造解析でその構造を決定し、その構造やNMRスペクトルなどの分光学的性質に及ぼす架橋、非架橋配位子の配位結合性の影響について明らかにした。

[Cr(III) - Cr(III)] 錯体の磁氣的性質への配位子の結合性の影響について調べた。なかでも、 $[Cr_2(OH)_2(RCOO)(bispicam)_2]^{3+}$ は外圏イオンによって交換相互作用が反強磁性や強磁性を示した。この錯体にはOH架橋配位子とカルボン酸架橋配位子を経由した相互作用の存在が考えられる。外圏イオンが異なると結晶構造がかわり、分子間水素結合によるOH架橋配位子の酸素原子の結合性が変化し、OHを経路とする反強磁性的寄与が小さくなる。そのためカルボン酸架橋の強磁性的寄与が相対的に大きい場合、得られる相互作用は強磁性になったと考えられる。

錯体の反応性への配位子の影響を調べるため、 $[Cr_2(OH)(RCOO)(en)_4]^{4+}$ (en錯体) と $[(nta)Cr(OH)(RCOO)Cr(en)_2]^+$ (nta錯体) の塩基加水分解反応速度について比較検討した。架橋カルボン酸の開裂反応速度と Taft のカルボン酸の置換基パラメータとの関係から、en錯体ではカルボン酸の置換基の誘起効果と立体効果が、nta錯体では立体

効果が主として影響していることが明らかとなった。これらの置換基効果の比較から en 錯体は C-O 開裂が, nta 錯体では Cr-O 開裂が起こっていることが推定された。

以上

論文審査の結果の要旨

藤原君はクロム(Ⅲ)とコバルト(Ⅲ)を含む二核錯体を合成し, NMR と X線構造解析などによって, 非架橋と架橋配位子の配位結合性が協同効果で相互に影響し合うこと, 外圏イオンの違いによる反強磁性と強磁性の発現, 塩基加水分解反応での非架橋配位子による架橋カルボン酸の開裂部位の違いなど, 錯体化学の基礎研究に寄与する重要な知見を見いだした。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。