

氏名	廣 津 昌 和
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	理 学
学位授与番号	博甲第1602号
学位授与の日付	平成9年3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文題目	Steric Control of Polynuclear Manganese Complexes by the Use of Tripodal Tetradentate Ligands
論文審査委員	三脚型四座配位子によるマンガン多核錯体の立体規制 教授 吉川 雄三 教授 柏野 節夫 教授 山本 峻三 教授 香川 弘昭 教授 岩知道 正

学位論文内容の要旨

N_2O_2 型の三脚型四座配位子 ($L = N-3-R^1-5-R^2-2$ -hydroxybenzyl- $N-3-R^3-5-R^4-2$ -hydroxybenzyl- N',N' -dimethylethylenediamine) を用いてマンガン多核錯体を合成した。カルボン酸を補助的な架橋配位子として用いてアルコール中で合成したところ、置換基 R^1, R^3 の立体障害が小さい場合には、フェノラト、カルボキシラト、アルコキシ配位子が架橋している三核錯体が得られた。X線構造解析の結果、 $Mn^{III}\cdots Mn^{II}\cdots Mn^{III}$ を核とする直線型の混合原子価三核錯体 ($[Mn_3(L)_2(carboxylato)_2(alkoxo)_2]$) であることが明らかとなった。 $Mn^{III}\cdots Mn^{II}$ の核間距離は $3.14 - 3.17 \text{ \AA}$ であった。また、三脚型四座配位子の置換基を調節することで核数の制御が可能となり、 $R^1, R^2, R^3, R^4 = t\text{-Bu}$ の場合には単核錯体 ($[Mn(L)(carboxylato)(alcohol)]$) が、 $R^1, R^2 = t\text{-Bu}, R^3 = OCH_3, R^4 = H$ の場合には二核錯体 ($[Mn^{III}(L)(CH_3OH)(OCH_3)Mn^{II}Cl_2]$) が得られた。二核錯体はフェノラト、アルコキシ配位子が架橋しており、 $Mn^{III}\cdots Mn^{II}$ の核間距離は 3.21 \AA であった。これらの錯体について磁氣的性質を調べたところ、三核錯体では $Mn^{III} - Mn^{II}$ 間に強磁性的および反強磁性的相互作用をもつものがあり、その超交換相互作用の大きさは $J = -0.25 - 1.9 \text{ cm}^{-1}$ であった。二核錯体ではより大きな強磁性的相互作用 ($J = 2.95 \text{ cm}^{-1}$) がみられた。

アセトニトリル中で合成を行った場合には、2つのカルボキシラト配位子と1つのフェノラト配位子が架橋している三核錯体 ($[Mn_3(L)_2(carboxylato)_4]$)、およびフェノラト、カルボキシラト、ヒドロキシ配位子が架橋している三核錯体 ($[Mn_3(L)_2(carboxylato)_2(OH)_2]$) が得られた。 $[Mn_3(L)_2(ba)_4]$ ($R^1, R^2, R^3, R^4 = H, ba = \text{benzoate}$) についてX線構造解析を行った結果、 $Mn^{III}\cdots Mn^{II}\cdots Mn^{III}$ を核とする直線型の混合原子価三核錯体であることがわかり、 $Mn^{III}\cdots Mn^{II}$ の核間距離は 3.57 \AA であった。さらに、 $R^1, R^2 = t\text{-Bu}, R^3 = OCH_3, R^4 = H$ の場合には四核錯体 ($[Mn_4(L)_2(carboxylato)_6]$) が得られた。以上のようにして、三脚型四座配位子を調節することで、マンガン多核錯体の核数および構造を規制することができた。

論文審査結果の要旨

マンガン(Mn)錯体は酸化還元を伴った多様な反応性を示すため、酵素の活性中心および触媒として利用されている。本研究は、それらの合成法を確立すべく、またそれらの基礎的な知見を得る一環として行ったものであり、 N_2O_2 型の三脚型四座配位子(L = *N*-3- R^1 -5- R^2 -2-hydroxybenzyl-*N*-3- R^3 -5- R^4 -2-hydroxybenzyl-*N',N'*-dimethylethylenediamine)とカルボン酸を架橋配位子とするマンガン錯体を、アルコール中で合成した。 $R^1 \sim R^4$ の立体障害が小さい場合には、三核錯体を得た。X線構造解析から、それらが、 $Mn^{III} \cdots Mn^{II} \cdots Mn^{III}$ を核とする直線型の混合原子価三核錯体であることを明らかにした。また、三脚型四座配位子の置換基を調節することで核数の制御が可能であることを見出し、 $R^1 \sim R^4$ が共に *t*-Bu の場合には単核錯体 ($[Mn(L)(\text{carboxylato})(\text{alcohol})]$) が、 $R^1, R^2 = t\text{-Bu}$, $R^3 = OCH_3$, $R^4 = H$ の場合には二核錯体 ($[Mn^{III}(L)(CH_3OH)(OCH_3)Mn^{II}Cl_2]$) を得た。これらの錯体について磁気的性質も調べ、三核錯体では $Mn^{III} - Mn^{II}$ 間に強磁性的および反強磁性的相互作用をもつものがあり、その超交換相互作用の大きさは $J = -0.25 \sim 1.9 \text{ cm}^{-1}$ であることを示した。二核錯体ではより大きな強磁性的相互作用 ($J = 2.95 \text{ cm}^{-1}$) を観測した。

アセトニトリル中で合成を行った場合には、二つのカルボキシラト配位子と一つのフェノラト配位子が架橋している三核錯体、およびフェノラト、カルボキシラト、ヒドロキソ配位子が架橋している三核錯体を得た。 $[Mn_3(L)_2(\text{ba})_4]$ ($R^1, R^2, R^3, R^4 = H$, ba = benzoate) のX線構造解析からは、これが、 $Mn^{III} \cdots Mn^{II} \cdots Mn^{III}$ を核とする直線型の混合原子価三核錯体であることがわかった。さらに、 $R^1, R^2 = t\text{-Bu}$, $R^3 = OCH_3$, $R^4 = H$ の場合には四核錯体 ($[Mn_4(L)_2(\text{carboxylato})_6]$) を得た。以上のようにして、四座配位子の置換基を調節することで、マンガン多核錯体の核数および構造を規制することに成功した。

研究内容、研究発表、参考論文等により、総合的に審査した結果、本論文は博士(理学)の学位論文に値するものと認めた。