

氏名(本籍)	宮下 芳太郎 (奈良県)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第2,076号		
学位授与年月日	平成11年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
学位論文題目	Formation and Reactivity of S-Bridged Polynuclear Structures Involving Group 6 Metal Ions (6族元素を含む硫黄架橋多核構造の構築と反応性)		
主査	筑波大学教授	理学博士	岡本 健一
副査	筑波大学教授	理学博士	池田 龍一
副査	筑波大学教授	工学博士	古川 尚道
副査	筑波大学教授	理学博士	新井 達郎

論文の内容の要旨

本論文は、種々の活性中心まわりで重要な役割を演じる6族金属イオンを錯化合物中に取り込んだ新規な多核錯体の設計と合成を行ない、その立体化学をX線結晶構造解析をはじめとした種々の分析手法を用いて明らかにするとともに、多核錯体が有する諸性質やその反応性、特に酸化還元挙動について追及し、反応性に富んだ6族金属イオンの多核構造中における性質を解明したものである。

第2章では、チオラト型単核錯体を用いて硫黄架橋多核構造中にクロム(Ⅲ)イオンを取り込むことを試みた。反応条件を制御することにより選択的に生成した錯体は、単結晶X線構造解析や種々の分析手法を用いて追及した。その結果、2つの末端単核錯体部分を有する直線型硫黄架橋3核錯体である幾何構造およびその絶対配置を帰属した。また、得られた3核錯体の電気化学的な性質を追求した結果、中心のクロム(Ⅲ)イオンの3価から2価への不可逆な還元過程を見いだすと同時に、それら酸化還元挙動について、種々の金属錯体との比較から追求した。また、錯体の反応性について、クロム(Ⅲ)イオンの配位原子との親和性やクロム(Ⅲ)–硫黄結合との関連性から明らかにした。第3章では、チオラト型硫黄原子を有する単核錯体とクロム(Ⅲ)イオンとの反応において、硫黄原子との弱い親和性に関連してクロム(Ⅲ)イオンを含まない新規2核錯体の生成を見いだした。得られた錯体は、配位した硫黄原子間にジスルフィド結合を有する2核錯体と決定した。2核錯体を構成する2つの八面体単核錯体部分の絶対配置と2つのジスルフィド硫黄原子の不斉配置を考慮すると、10種類の異性体が可能である。結晶構造解析、各種分光化学的手法、およびイオン交換カラムクロマトグラフィの挙動から、多核構造の選択的な形成を示唆した。さらに、電気化学的性質や酸化還元挙動を考察し、ジスルフィド結合を有する錯体生成のメカニズムや酸化剤との関係についても明らかにした。これらの2核錯体の生成に果たす単核錯体部分の反応性の差も解明した。第4章では、モリブデン(Ⅲ)イオンとの反応において、反応させる錯体配位子の性質に依存して中心に取り込まれたモリブデンイオンの酸化数や立体構造の異なる新規な硫黄架橋多核錯体の選択的な形成を見いだすと同時に、その酸化還元的性質や立体化学を検討することで、得られた多核錯体の構造を帰属した。それらの反応性および諸性質を明らかにするとともに、錯体配位子の違いに基づく酸化還元挙動の差を、電気化学的な側面から明らかにした。特に、硫黄架橋3核錯体の空気中における反応では、錯体配位子部分の構造を保持したままモリブデンが5価まで酸化された新規硫黄架橋5核錯体を得られた。1つの酸素で架橋したオキソモリブデン複核部分を構成する形は珍しく、特に、金属錯体配位子で2つのモリブデン間を架橋したの

はこれが初めての例である。さらに、不対電子を含むモリブデン多核錯体について、金属間の磁性相互作用についても明らかにした。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は不対電子を有する6族金属イオンが関与した多核錯体に特有な性質、金属イオンの酸化還元挙動および反応性を明らかにしており、この分野の発展に大きく貢献するものと考えられる。まず、チオラト型硫黄原子を有する単核錯体配位子を用いて、反応性に富むクロムやモリブデンイオンを、生成が困難と考えられた硫黄原子で架橋した多核錯体中に取り込む構築法を開発し、立体選択的な多核錯体の生成過程を明らかにした。多核錯体中の金属イオンのまわりの立体化学的・分光化学的諸性質や種々の反応性について、金属イオンと配位原子との親和性や金属-硫黄結合との関連性から明らかにした。また、単核錯体部分に依存する多核錯体の酸化還元挙動や磁性相互作用についても解明した。これら反応性に富む6族金属イオンの多核錯体に関わる役割と諸性質を明らかにしたことは高く評価できる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。