

氏名・(本籍)	きく ち たけ みつ 菊 地 毅 光
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 864 号
学位授与年月日	昭 和 59 年 3 月 27 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻
学位論文題目	ピロール-2-カルボキシアルデヒドの四座配位シッフ塩基錯体の結晶構造と性質
論文審査委員	(主査) 教 授 岩 泉 正 基 教 授 篠 野 昌 弘 教 授 荻 野 博 助 教 授 横 井 弘

論 文 目 次

- 第 1 章 序 論
- 第 2 章 N, N'-ビス(ピロール-2-アルデヒド)エチレンジイミンの銅(II)錯体の結晶構造と磁化率
- 第 3 章 N, N'-ビス(ピロール-2-アルデヒド)エチレンジイミンのニッケル(II)錯体の結晶構造
- 第 4 章 N, N'-ビス(ピロール-2-アルデヒド)ネオペンチレンジイミンの銅(II)錯体の結晶構造
- 第 5 章 N, N'-ビス(ピロール-2-アルデヒド)ネオペンチレンジイミンのニッケル(II)錯体の結晶構造
- 第 6 章 関連錯体結晶の特異性
- 第 7 章 総 括

論文内容要旨

第1章 序 論

シッフ塩基錯体の化学は錯塩化学の主要な分野であるが、シッフ塩基錯体はそれだけの意義に留まらず、生化学を始め、化学のほとんどの分野と関連をもつ。ピロール-2-アルデヒドのシッフ塩基錯体はこのシッフ塩基錯体の代表例であるにもかかわらず、それに関する研究は極めて少ない。

ピロール-2-アルデヒドの四座配位シッフ塩基錯体は、従来、分光学的研究から、平面型の単核錯体と予想されていた。この錯体の一つである N, N'-ビス(ピロール-2-アルデヒド)エチレンジイミンの銅(II)錯体について ERS(電子スピン共鳴)スペクトルを測定したところ、溶液中には、単量体の他に、強い反強磁性相互作用をもつ二量体が多量に生成していることを見出した。この二量体の磁性は、通常の平面型錯体がつくる平行平面型の二量体としては理解できないので、この錯体の構造を知るために X 線結晶解析を試みた。その結果、この錯体は従来にない全く新しい型の二量体構造をもつことが判明した(第2章)。この型の二量体生成の原因を究明することを主目的として、ピロール-2-アルデヒドの四座配位シッフ塩基の一連の錯体について結晶構造を決定した。そして、これらの配位子の構造とそれが示す配位構造の特徴を議論した。なお、X 線結晶解析はいずれもベンゼン溶液から析出した結晶について行なった。

第2章 N, N'-ビス(ピロール-2-アルデヒド)エチレンジイミンの銅(II)錯体の結晶構造と磁化率

結晶データ(二量体として) : $[\text{Cu}(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4)]_2 \cdot 3(\text{C}_6\text{H}_6)$, 分子量 $785.94 \text{ g mol}^{-1}$, 斜方晶系 Fddd, $a=23.561 \text{ \AA}$, $b=16.723 \text{ \AA}$, $c=18.818 \text{ \AA}$, $U=7805.51 \text{ \AA}^3$, $z=8$, R 因子 9.6% 。この錯体は図1に示したように、全く新しい型の二量体構造をもつことがわかった。この錯体の結晶は銅原子2個当り3個のベンゼン分子を含んでいて、それらが二量体を取り囲んでいる。二量体は D_2 の対称性をもつ。1つの四座配位子は2つの二座配位子として働き、上側の銅に配位した後、エチレン基を通ってらせん状に下り、下側の銅に配位している。それぞれの二座配位部分は平らであるが、銅は四面体にねじれた配位構造をもち、二面角は 32.87° である。配位結合距離は $\text{Cu}-\text{N1}$ (イミン)より $\text{Cu}-\text{N2}$ (ピロール)の方が 0.05 \AA も短い。この錯体が平面型配位構造をもたない理由としては、エチレン架橋基が短いために、4個の配位窒素が立体的制約を受け、平面正方形配置を占められないことが考えられる。

この錯体の磁化率はファラデー法で $4.2\sim 300 \text{ K}$ にわたって測定した。その結果、ベンゼン含有結晶では $J = -61.2 \text{ cm}^{-1}$, ベンゼンを含まない粉末では $J = -55.6 \text{ cm}^{-1}$ の強い反強磁性相互作用が観測された。この二量体がカルボキシル、ハロゲン、 μ -オキソ等のスピン交換相互作用を良く伝達する架橋基を含んでいない点に注目すると、この $|J|$ 値は異常に大きい。銅-銅間距離 (3.29 \AA) が大きいので直接的交換相互作用は考えにくく、むしろ2個のイミン窒素を介した

Cu-N1-N1-Cu の経路で超交換相互作用が働くと考えるのが、現時点では最も妥当のように思われる。

第3章 N, N'-ビス(ピロール-2-アルデヒド)エチレンジイミンのニッケル(II) 錯体の結晶構造

ニッケル(II)錯体もベンゼン分子を含んだ結晶となる。結晶データ：Ni(C₁₂H₁₂N₄)・0.5(C₆H₆)，分子量310.00g mol⁻¹，三斜晶系 $\bar{1}$ ，a=10.809 Å，b=9.847 Å，c=6.892 Å， $\alpha=75.15^\circ$ ， $\beta=84.57^\circ$ ， $\gamma=93.81^\circ$ ，U=702.73 Å³，Z=2，R 因子8.2%。この錯体は銅(II)錯体の二量体構造とは異なり，図2に示したように平面型構造をとり，結晶中ではスタッキングしている。個々の分子には対称性がなく，同種類の結合距離，結合角の間でも違いが認められる。NiN₄の配位面は平らなものの，結合角 \angle N2-Ni-N4は108°と異常に大きい。配位結合もNi-N1(イミン)よりNi-N2(ピロール)の方が長くなっている。この様に，ニッケル(II)錯体は辛うじて平面型配位構造を保ってはいるが，極めて歪んだ配位状態にあることがわかる。

第4章 N, N'-ビス(ピロール-2-アルデヒド)ネオペンチレンジイミンの銅(II)錯体の結晶構造

この錯体もベンゼン分子を含んでいる。結晶データ：Cu(C₁₅H₁₈N₄)・C₆H₆，分子量396.00g mol⁻¹，単斜晶系 P2₁/c，a=10.151 Å，b=18.174 Å，c=11.002 Å， $\beta=84.78^\circ$ ，U=2021.28 Å³，Z=4，R 因子12.9%。図3にこの錯体の構造を示した。架橋基がエチレン基より長いネオペンチレン基(-CH₂C(CH₃)₂CH₂-)に代われば，銅(II)錯体でも平面型配位構造をとる余裕がでてくると予想されたが，その通りの結果が得られた。錯体は3.5 Å隔てて隣りの錯体と重なっており，一種の平行平面型二量体を形成している。個々の分子の対称性は低く，同種の結合距離や結合角でも差が認められるものがある。CuN₄の配位構造は二面角11°だけ四面体型にねじれている。ネオペンチレン架橋基のC13, C14, C15は手前に突き出ている。

第5章 N, N'-ビス(ピロール-2-アルデヒド)ネオペンチレンジイミンのニッケル(II) 錯体の結晶構造

結晶データ：Ni(C₁₅H₁₈N₄)・C₆H₆，分子量391.14g mol⁻¹，単斜晶系 P2₁/c，a=9.877 Å，b=18.262 Å，c=11.027 Å， $\beta=85.10^\circ$ ，U=1981.71 Å³，Z=4，R 因子7.5%。ニッケル(II)錯体と銅(II)錯体の結晶は同形(isomorphous)である。同様に，平行平面形二量体を形成し，ベンゼン分子の配置まで同じである。図4に示したように，個々の錯体は架橋基を除いて平らで，同様の結合距離，結合角の差はほとんどなく，左右対称的になっている。4つの配位結合Ni-Nは均等化している。この点は銅(II)錯体とは対照的である。

第6章 関連錯体結晶の特異性

本研究の一連の錯体の結晶はいずれもベンゼン分子を格子点(錯体分子間の大きな空洞)に含み、しかも、それらのベンゼン分子は室温、大気中で容易に結晶から離脱する性質をもつ、N,N'-ビス(ピロール-2-アルデヒド)エチレンジイミンの銅(II)錯体の結晶は、析出に使用する溶媒で晶系が異なる。ベンゼンでは斜方晶系、トルエンでは三斜晶系、アセトンでは斜方晶系(ベンゼンの場合とは格子定数が異なる)の結晶が得られ、各々の溶媒分子を含むことが判明した。但し、後二者の結晶は双晶または偽複合格子のため、X線結晶解析は困難であった。この様に、本研究の一連の錯体の結晶はいずれも溶媒分子を含む性質をもつ点が特徴点である。この性質のために、完全な結晶(分子が規則正しく配列している)ができやすくなったり、また逆に、双晶や偽複合格子(分子が複数方向に向いて配列している)ができやすくなったりするという両面の現象が起きると考えられる。本研究の一連の錯体のX線結晶解析が従来発表されなかったことも、この性質に原因があるように思われる。

第7章 総括

本研究では、ピロール-2-アルデヒドの四座配位シッフ塩基錯体の4つについて結晶構造を決定した。これらの錯体が第2章で明らかにしたような新しい型の二量体構造をとるか、あるいは、通常の単核の平面型構造をとるかは、その錯体の配位子が中心金属に、どれだけ安定な平面型配位構造を立体的に許すかどうかに関係すると結論される。この意味で、新しい型の二量体構造は極めて一般性をもつことがわかる。また錯体の配位状態や環境によって、同じ配位子でも、その構造が柔軟に変化することが明らかになった。なお、本章では、本研究に関連する錯体群の化学をさらに発展させる上で、今後に残された研究課題についても総括した。

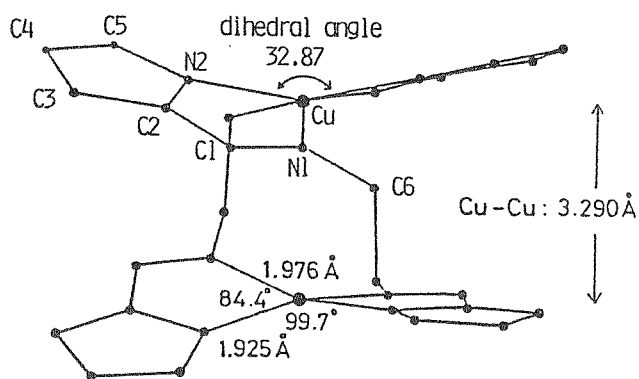


図1 N, N'-ビス(ピロール-2-アルデヒド)エチレンジイミンの銅(II)錯体の二量体構造*

*正式名：Bis- μ -[N, N'-ethylenebis(pyrrol-2-ylmethylene-aminato)] dicopper(II).

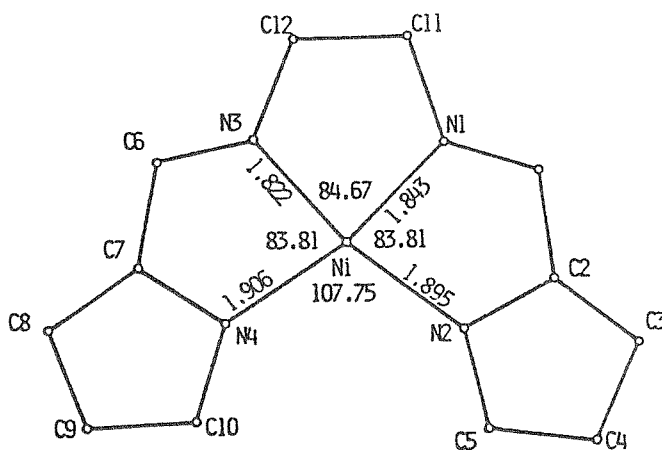


図2 N, N'-ビス(ピロール-2-アルデヒド)エチレンジイミンのニッケル(II)錯体の構造

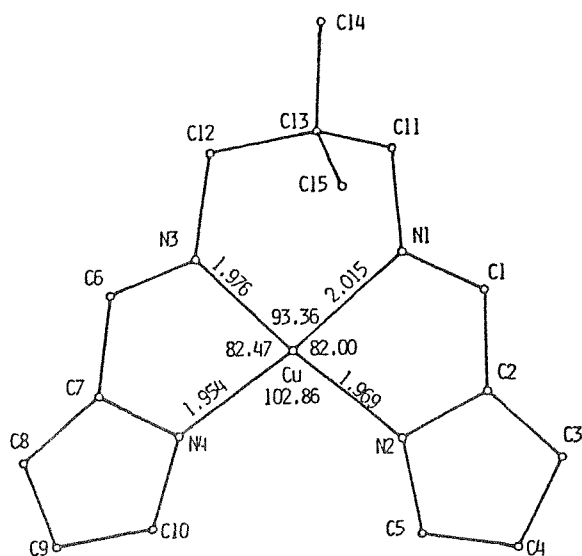


図3 N, N'-ビス(ピロール-2-アルデヒド)ネオペンチレンジイミンの銅(II)錯体の構造

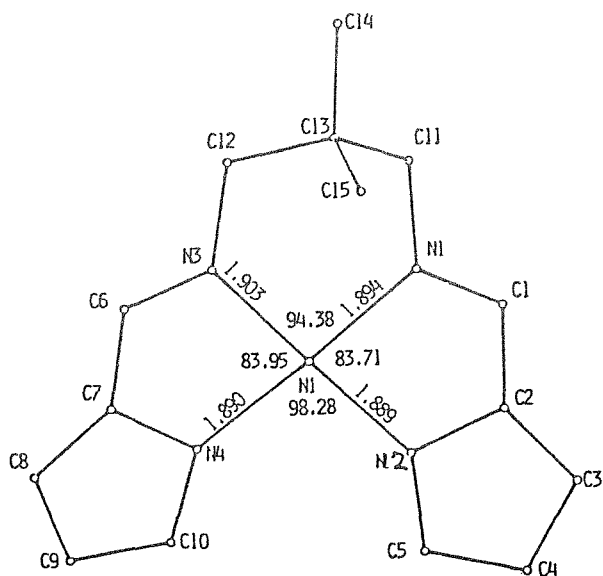


図4 N, N'-ビス(ピロール-2-アルデヒド)ネオペンチレンジイミンのニッケル(II)錯体の構造

論文審査の結果の要旨

ピロール-2-アルデヒドの四座配位シッフ塩基錯体は、従来平面型の単核錯体と予想されていた。菊地毅光はこの錯体の1つであるN, N'-ビス(ピロール-2-アルデヒド)エチレンジイミン(P2A₂-en と略)の銅(II)錯体が、トルエン溶液中で強い反強磁性的相互作用をもつ二量体を多量に生成することをESRの測定から見出した。この二量体の磁性は通常の平面型錯体がつくる平行平面型の二量体としては理解できないことから、その構造を明らかにするためX線解析を試みた。その結果、この錯体は1つの四座配位子が2つの二座配位子として働き、一方の銅イオンに配位した後、エチレン基がらせん構造をとってもう1つの銅イオン配位するという極めて特異な二量体構造をもつことがわかった。また、この構造を基に、この錯体の大きな反強磁性的性質を考察した。

ここで新たに見出された特異な型の二量体生成の原因を究明し、配位子の構造とそれが示す配位構造の特徴を明らかにするため、P2A₂-enのニッケル(II)錯体、および関連するN, N'-ビス(ピロール-2-アルデヒド)ネオペンチレンジイミン(P2A₂-nbn)の銅(II)およびニッケル(II)錯体のX線結晶解析を行った。その結果、前者のエチレン架橋基をもつ配位子のニッケル(II)錯体では、銅(II)錯体の二量体構造と異なり平面構造をとること、しかしNiN₄の配位面は非常に台形型にひずんでいることがわかった。これに対し、架橋鎖の長くなったP2A₂-nbnの銅(II)およびニッケル(II)錯体では、ひずみの少ない平面型の配位の構造をとることがわかった。

以上のように、ピロール-2-アルデヒドの四座配位シッフ塩基錯体には、新しい型の二量体構造をとるものと、通常の単核平面型構造をとるものがあることがわかった。いずれの構造をとるかは、その錯体の配位子が、中心金属にどれだけ安定な平面型配位構造を立体的に許すかに関係する。また、P2A₂-enの銅(II)およびニッケル錯体における錯体構造の違いは、中心金属イオンに対する配位子場安定化エネルギーの相違が関係するものと結論した。

以上の研究の中で、同じ配位子でも、錯体の配位状態や、環境によって配位子構造が柔軟に変化することを、ピロール環の構造変化を基に示した。また一連の錯体の結晶はいずれも溶媒分子を格子点に含み、しかもそれらは、室温で容易に結晶から離脱しやすいという結晶として非常に特殊な特徴をもつことを明らかにした。

以上のように菊地毅光の論文は、従来広く研究されてきたシッフ塩基錯体に、更に興味ある新しい側面をひらいた点で優れた論文で、菊地毅光が独立して研究活動を行たうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって菊地毅光提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。