

氏名(本籍) 梅原英樹(静岡県)

学位の種類 理学博士

学位記番号 博甲第532号

学位授与年月日 昭和63年3月25日

学位授与の要件 学位規則第5条第1項該当

審査研究科 化学研究科

学位論文題目 Spectro- and Stereochemical Studies on Cobalt (III) Complexes with Thiolate Ligands and Their Derivatives  
(チオラート配位子及びその誘導体を配位したコバルト(Ⅲ)錯体の分光化学的、立体化学的研究)

主査 筑波大学教授 理学博士 日高 人 才

副査 筑波大学教授 理学博士 池田 長 生

副査 筑波大学教授 理学博士 河嶋 拓 治

副査 筑波大学教授 理学博士 菊池 修

副査 筑波大学助教授 理学博士 永長 久 彦

## 論 文 の 要 旨

本論文は、Sを配位原子とする methanethiolate, 1, 2-ethanedithiolate, L-cys-teinate など thiolate 型配位子を配位した金属錯体の合成、光学分割を行ない、thiolato 型錯体の構造、絶対配置と分光化学的挙動との関係の解明、配位によって生ずるキラルS原子の絶対配置とその inversion に関する結晶状態と溶液状態での比較検討、さらにその成果をS原子と同族であるSe原子を含む有機配位子をもつ金属錯体の立体配置と分光化学的挙動の関係に拡張、その成果をまとめたものである。

第1章の序論、第2章の chalcogen 原子を配位した光学活性金属錯体に関する研究の現状検討に続き、第3章では単座S, S-S chelate, N-S chelate, N, O, S非対称三座有機配位子を配位した tetraamine 型 Co (III) 錯体及び N, O, Se 非対称三座有機配位子を配位した Co (III) 錯体、約70種の新錯化合物の系統的合成、異性体分離及びその光学分割について述べている。thioether 型Sを配位原子とする八面体 tetraamine 型錯体に於いては、その幾何配置 cis (S), trans (S) に関する立体選択性が認められないことに対し、thiolate 型Sを配位原子とする錯体に於いては、cis (S) 配置立体選択性が顕著に現われることを明らかにした。他方、XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S<sup>-</sup> (X=Br, Cl) 型 thiolate 配位子錯体では trans (S) 配置生成への傾向が認められ、thiolato 型錯体の立体配置選択性は主とし

て配位S原子上の置換基の電子的効果により支配されると結論した。thiolate 型錯体の配位S原子のメチル化による thioether 型錯体及び酸化による sulfinato 型錯体への誘導反応を検討し、これらの反応が錯体構造（幾何配置及び絶対配置）の retention によって進行することを多くの実験例を示し明らかにした。このことは溶液中に於いて不安定な thiolato 型錯体の立体構造研究に有力な方法を提案したものである。

第4章では溶液に於ける挙動を結晶状態と比較検討する為に、代表的な光学活性 thiolato 型及び sulfinato 型錯体の単結晶X線構造解析を行ない、錯体の構造、絶対配置及び配位S原子の配向について述べている。次いで種々の置換基を有する thiolate 型配位子及びその誘導体を配位した錯体について、それらの可視・紫外電子吸収、円偏光二色性（CD）スペクトルと錯体の構造との関係を論じている。配位S原子に特徴的な近紫外部に生ずる Sulfur to Metal Charge Transfur Band は、trans (S), cis (S) 両配置の変化に応じてそのパターンが変化することを明らかにし、この種の Charge Transfer Band が、d-d 遷移吸収帯に代り、構造帰属の基準となることを示すと共に、Charge Transfur Band の波長位置が配位S原子上の置換基の性質を反映することを明らかにした。また、Charge Transfur Band 領域のCDスペクトル挙動が錯体の絶対配置に密接に関係することから、その帰属への適用の可能性を論じている。次に、Se を配位原子とする selenomethioninate を配位した selenomethioninato 錯体の立体構造とスペクトル挙動に言及している。selenomethioninato 錯体に可能な各異性体について、吸収、CD スペクトル挙動はSを配位原子とした錯体と同様に立体構造と関連づけて取扱うことができることを示し、特にキラルな配位Se 原子の配向に関して注目すべき挙動を認め、これがSe (R) ⇌ Se (S) 反転であることを確認し、この過程を吸収、CD スペクトル変化を詳細に解析することによって明らかにしている。

## 審 査 の 要 旨

thiolato 型金属錯体は、配位S原子の反応活性、キラルな挙動など持異な性質の発現に大きな興味を持たれている。しかし、その不安定さの為に実験、合成例が極めて少ない。本論文の著者は独創的な実験、合成デザインとその完成を基に、多数の thiolato 型錯体の吸収、CD スペクトルを解析し、X線結晶構造解析との比較検討により thiolato 型錯体の構造、絶対配置決定が可能であることを多くの実験例によって明らかにした。さらに、この成果をSと同族の含Se有機配位子錯体に適用し selenoether 型錯体の構造決定の可能性を示すと共に、配位Se原子のSe (R) ⇌ Se (S) 反転現象を発見したことは特筆すべきであろう。これらの成果は著者の優れた実験技術と併せて卓越した実験解析能力を示すものといえる。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。