

【28】

氏 名 (本 籍)	すずき ますたろう 鈴木 増太郎 (神奈川県)
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	博 甲 第 226 号
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 59 年 3 月 24 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 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Stereochemistry and CD Spectra of Cobalt (III) Complexes with Quadridentate Ligands Containing Fixed Chiral Sulfur Atom. (配位不斉イオウ含有四座配位子を配位したCo(III)錯体の立体化学とCDスペクトル)
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 長 島 弘 三
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 原 田 馨
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、3つの非平面キレート環を形成するthioether型非対称四座配位子を配位したキラルな六配位八面体型金属錯体の構造、絶対配置、キレート環の立体配座の決定、及び金属イオンに配位するそれによってキラルな配置をとるthioether型硫黄原子の絶対配置と可視・紫外領域の電子吸収、円偏光二色性 (CD) スペクトルの挙動との関係を光学活性錯体の系統的合成、異性体の単離を基礎として解明し、その成果をまとめたものである。

第1, 2章は本研究の目的及び非対称含硫多座配位子を配位した光学活性金属錯体の立体化学的研究の現状検討を行なった。第3, 4章では、O, S, O直鎖状光学活性三座配位子R-2-(carboxymethylthio) propionate, R-2-(2-carboxymethylthio) propionateを配位した錯体の合成、固定されたキラルな配位硫黄原子R (S), S (S)のCDスペクトルの挙動を明らかにするとともに、X線結晶解析によりその絶対配置にもとづく異性体R (S) R (C), S (S) R (C)の決定を行なった。これによって配置効果(Δ , Λ)がなくキラルな配位硫黄原子のみにもとづく光学活性錯体のCDへの寄与が可視・紫外領域にわたって殆んどenantiomeric, ($|\Delta\epsilon \cdot R(S)| = |\Delta\epsilon \cdot S(S)|$)であることを明らかにした。従来配位硫黄原子の研究はsulfur-in ersionが示唆されているL

L-methionine, S-methyl-L-cystineなどの非対称三座配位子錯体について行なわれており近似的考察に止まっていたものであるが、本研究による配向の固定化によって配位硫黄原子の分光化学的挙動が確認されたものである。その研究成果をもとにして、本論文の主題であるthioether型非対称四座配位子を配位したキラルな八面体型コバルト(III)錯体の構造解析、絶対配置の決定及び可視・紫外領域のCDスペクトルの挙動と配置(Δ , Λ), 配座(δ , λ), 隣接の各効果との関係が明らかにされている。即ち、非対称四座配位子, S-(2-aminoethyl)-L-homocysteine, S-(2-carboxymethyl)-L-homocysteineなどを配位した約20種の光学活性錯体の系統的な合成を行ない、mer型, fac型及びR(S), S(S)異性体の構造, 絶対配置を溶液及び結晶状態に於て検討した。3つの非平面キレート環を形成した非対称四座配位子錯体のCDスペクトルの挙動は、従来類似すると考えられていた非対称三座配位子, L-methionine, S-methyl-L-cystineの錯体と異なり、配置効果(Δ , Λ)が可視・紫外領域のCDを決定し、直鎖状四座配位子, ethylenediaminediacetate型錯体に分類すべきものである。配位硫黄原子R(S), S(S)の寄与については、O, S, O直鎖状三座配位子錯体の場合と異なり、d-d遷移領域では、 $|\Delta\epsilon \cdot R(S)| \neq |\Delta\epsilon \cdot S(S)|$ となる。このことはR(S), S(S)の含まれるキレート環の非平面性(歪)の差に基づくものであることを明らかにした。以上の成果に基づいて更に複雑な多座配位子錯体の構造, 絶対配置決定に関する可能性が論じられている。

審 査 の 要 旨

非対称含硫多座配位子と金属イオンとの錯体生成, その構造と性質については無機立体化学だけでなく生物無機化学的にも注目されている。著者はsulfur-inversionが示唆されている上記配位子のthioether型配位硫黄原子に着目し、独創的な合成デザインに基づくキラルな配位硫黄原子の固定化を行ない、その絶対配置R(S), S(S)とCDスペクトルの関係を明らかにした。この結果をもとにして、CDスペクトル解析による非対称含硫多座配位子の構造, 絶対配置決定の可能性を多くの実験例によって示し、専門分野に於て高く評価された。これらの成果は著者の独創的な実験計画と高度な実験解析によるものであり、無機立体化学分野の開拓に大きく貢献するものである。

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。