

氏名(本籍)	よねむらとしあき 米村俊昭(千葉県)		
学位の種類	博 士 (理 学)		
学位記番号	博 乙 第 1,328 号		
学位授与年月日	平成 9 年 10 月 31 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当		
審査研究科	化 学 研 究 科		
学位論文題目	Studies on Stereochemistry and Photochemical Reactivity of Metal Complexes with Sulfur-Containing Ligands (含硫錯体の立体化学と光反応性に関する研究)		
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	理学博士	河 嶋 拓 治
副査	筑波大学教授	工学博士	古 川 尚 道

論 文 の 内 容 の 要 旨

本論文は、生体中の活性中心まわりで重要な役割を演じるシステインのような硫黄原子を有する有機配位子と遷移金属イオンとから新規な錯体の設計と合成を行い、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、錯体が有する諸性質やその反応性、特に光に対する反応性について追求し、金属イオンに結合した硫黄原子の役割を解明したものである。

はじめに、3つのチオレート型硫黄原子を有するトリス型単核錯体における硫黄原子の高い求核性を利用して、他の金属イオンとの間を硫黄で架橋した二核錯体の立体選択的合成について検討した。この反応で生成が新たに認められた硫黄架橋二核錯体に対する分光化学的挙動と、単核錯体あるいは直線型三核錯体の挙動との違いを明確にし、分光化学的手法の構造帰属への有効性を見出した。さらに、光学活性なチオラト型単核錯体と酸化数の異なる金属イオンや酸化還元電位の異なる種々の錯体との二核化反応により、二核錯体の立体選択的な生成過程を解明するとともに、その立体選択性に架橋硫黄原子を仲介とした2つのコバルトイオン間に生じる電荷の偏りが重要な役割を演じていることを明らかにした。

チオレート型硫黄原子の高い求核性と相対的な配置に起因するトランス影響などから、単離が困難であると考えられた2つの硫黄原子がトランス位置を占める不安定種を新規に合成し、その X 線結晶構造解析に基づく立体化学の追求から不安定さの要因について解明した。また、溶液中において、この不安定種であるトランス型錯体の異性化や多核化により形成される生成物を明らかにし、その反応性に関する知見を得た。さらに、硫黄原子の隣の炭素上に存在するメチル基の有無が、トランス型錯体の安定性およびジアステレオマーの生成比に大きく寄与するとともに、配位様式も含めた異性化生成物の構造にも大きく影響することを明らかにした。

最後に、チオカルボキシラト錯体およびアルキルチオカルボキシラト錯体を合成し、その立体化学や分光化学的挙動をチオレート型硫黄原子とチオエーテル型硫黄原子の違いや共存配位子の違い、あるいはキレート環の員環数の違いに着目して検討した。次いで、得られた錯体を原料とした光照射実験を行うことにより、金属-炭素結合を有する新規化合物の合成と硫黄原子を有する錯体の光反応性について追求した。アルキルチオカルボキシラト錯体の光反応において、6員環キレート錯体からは脱炭酸反応生成物が得られず、5員環キレート錯体から金属-炭素結合を有する新規なゆがみの大きい3員環キレート錯体が生成した。これらの脱炭酸錯体の立体化学

を検討するとともに、分光化学的あるいは電気化学的挙動が出發錯体であるアルキルチオカルボキシラト錯体とは大きく異なる要因について解明した。さらに、金属まわりに共存する有機配位子の違いが、光脱炭酸反応に及ぼす影響についても明らかにした。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は金属イオンに結合した硫黄原子特有の性質や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、チオレート型硫黄原子を有する錯体の二核化反応を通して、硫黄で架橋して多核錯体の立体選択的な生成要因を検討するとともに、金属イオンまわりのチオレート型硫黄原子の高い求核性と相対的な配置に起因する立体化学的・分光化学的諸性質や種々の反応性を明らかにした。また、種々の含硫黄有機配位子を配位した錯体の光に対する反応性を追求し、脱炭酸反応生成物として新たに得られた3員環キレート錯体の金属-炭素結合に依存する性質を解明した。これら金属イオンに結合した有機配位子中の硫黄原子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。