

氏名(本籍)	まつ なが ゆ き 松 永 有 樹 (長 崎 県)		
学位の種類	博 士 (理 学)		
学位記番号	博 甲 第 3658 号		
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審査研究科	数理解物質科学研究科		
学位論文題目	Studies on Physicochemical Properties of Group 12 Metal (II) Complexes with Simple Supporting Ligands (低分子量 12 族金属 (II) 錯体の分光化学的研究)		
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	大 塩 寛 紀
副 査	筑波大学教授	Ph. D.	山 本 泰 彦
副 査	筑波大学教授	理学博士	西 尾 建 彦

論 文 の 内 容 の 要 旨

12 族金属(II)イオンである亜鉛(II), カドミウム(II)及び水銀(II)イオンは d 軌道が閉殻構造をとり, それぞれのイオン半径や性質に応じた特徴的な配位構造をとるため, 興味が持たれ広く研究されている。特に, 生体内において亜鉛(II)イオンは必須元素である一方, カドミウム(II), 水銀(II)イオンは亜鉛(II)イオンと置換して毒性を示すなど, 金属運搬及び解毒作用の観点からも注目されている。これら金属錯体は可視及び近紫外領域に金属イオンに由来する吸収帯を持たないために, 他の遷移金属錯体のように色や吸収スペクトルの変化から反応の追跡, 構造予想を行うことは困難である。さらに, 現在までに立体構造と分光化学的性質の間の関係について系統的にまとめた報告例もほとんどない。このため, これらの基礎データがあれば 12 族金属(II)錯体でも反応挙動や構造予想が可能であると考えられる。より正確な金属周りの分光化学的情報を得るために, 本研究では配位子としてできるだけ単純で発色団となる芳香環や多重結合を含まない配位子を用いた。これらの配位子は配位子由来の吸収帯を可視領域に持たず, 紫外領域の吸収帯も弱いため 12 族金属(II)錯体の配位子-金属電荷移動吸収帯 (LMCT) を観察できる。さらに, IR や Raman スペクトルにおいては芳香環を含む錯体に比べて非常に単純なスペクトルが得られ, 金属-配位原子間の伸縮振動の帰属を容易に行うことができるという利点がある。本研究では初めにハロゲン化物と硫黄または窒素を配位原子に持つ簡単な錯体を合成し, それらの結晶構造と分光化学的性質に関して系統的な検討を行った。また, ブルー銅タンパク質の第一周期遷移金属(II)及び亜鉛(II)置換体について構造と分光化学的性質から, 中心金属に銅(II)イオンが選択された理由を推察した。得られた結果は, 基礎データとして 12 族金属の錯体研究及び生物学的研究に対する有効性が期待される。

第 2 章では, 紫外部における吸光係数が小さいイミダゾール基を含む配位子を用いて, 錯体の合成及び結晶構造と各種スペクトル間の相関関係を検討した。錯体は MX_2S_2 型, ZnS_3 型の四面体構造をとっていた。ヨウ化物イオンは亜鉛(II)イオンに対して嵩高いため MX_2S_2 型になれず, ZnS_3 型として生成したと考えている。互変異性体の二重結合性 (51.9%) は錯体を形成すると減少し (37.7 - 45.4%), 単結合に近くなっていた。

吸収スペクトルでは配位子由来の吸収帯が重なっていたものの、SMCTを帰属した。Far-IR及びRamanスペクトルについても検討し、配位構造の変化や生成したジスルフィド配位子由来との関連で追及した。また、ジスルフィド錯体はMeOHとDMSO中で分解していく。イミダゾールやピラゾール基を含むチオン配位子は無機及び生物無機の分野で注目されており、本研究で得られた情報はそれらの分野で役立つことが期待される。また、系統的な研究から性質を帰属する手法が有効であることも明らかにすることができた。

第3章では、金属-窒素原子間の情報を集めるためにN₂型二座配位子1,4-ジメチルホモピペラジンをを用いて亜鉛(II)及びカドミウム(II)錯体を合成し、構造と分光化学的性質について検討した。得られた錯体は、中心金属イオン及びハロゲン化物イオンの大きさを反映して興味深い構造を与えた。亜鉛(II)錯体はすべて単核錯体、カドミウム(II)錯体は二核錯体として得られた。さらに、金属周りの配位構造は、配位子が二座配位子として配位したMX₂N₂型と単座配位子として配位したMX₃N型が得られたZnBr₂N₂型からZnBr₃N型へ、そしてCdCl₂N₂型からCdCl₃N型へと構造変換が見られた。このことから、中心金属イオンとハロゲン化物イオンが小さいとMX₃N型が安定であることがわかる。カドミウム(II)錯体の場合には、イオン半径が大きくなり、さらに五配位構造をとることも可能であることから、空いた空間に別の単核錯体から一つの塩化物イオンが架橋配位をしてカドミウム(II)イオンが五配位をとった二核錯体を形成していると考えられる。中心金属イオンとハロゲン化物イオンの一方または両方が大配位型の違いはfar-IR及びRamanスペクトルに顕著に現れ、単純で低分子量の配位子を用いるモデル錯体の利点を示すことが出来た。

第4章では、亜鉛(II)及びカドミウム(II)のN₂S₂、N₂O₂、O₂S₂、N₃O、N₃S、S₃N及びS₃O型錯体の合成を試みた。カドミウム(II)錯体については、N₃S型のみが生成した。この結果から、カドミウム(II)イオンが亜鉛(II)イオンよりもイオン半径が大きくソフト性が高いため、今回用いたようなアルキル骨格のみからなる配位子では目的の錯体が生成しなかったと考えられる。以上のモデル錯体についてfar-IR、Raman及び紫外吸収スペクトルを検討し、ν(M-Y)(Y=N, S, O)及びLMCTの帰属を行った。特にN₂O₂、N₂S₂、O₂S₂型錯体のfar-IRスペクトルには配位原子の違いがはっきりと現れていた。今回得られたような単純な配位子を用いた錯体は、分光化学的性質と構造の相関関係を明らかにするために有効であることが示唆された。

第5章では、硫黄原子を配位原子に含む亜鉛(II)及びカドミウム(II)錯体は、環境や工業分野さらに生物分野まで広い範囲に渡って注目されている。硫黄原子のみが配位した環境を持つ亜鉛(II)及びカドミウム(II)錯体を合成し、その構造と分光化学的性質について検討した。配位子にはシクロヘキサチオールと嵩高いアダマンチオールを用いた。金属塩、カウンターイオンおよび配位子を1:1:3の比で反応させて異なる構造の錯体を得た。嵩高いアダマンチオールアニオンの影響で亜鉛(II)錯体としては珍しい平面3配位構造であった。金属塩と配位子を1:1の比で反応させると、不溶性錯体を得られた。得られた錯体は、配位原子が硫黄原子のみであり、金属イオン以外の大きな元素や芳香環が含まれていないことから、今まで輝度が弱いために特に金属錯体については研究されていなかった硫黄K-edge EXAFSスペクトルへ適用した。データ解析の結果、得られた結合距離は結晶構造の結果をよく反映しており、さらに結合していない原子との距離も得られた。得られた情報が硫黄を含む無機及び有機化合物の構造推定に応用することができるかを確認するために、構造が決定していない錯体のデータ解析にそれらの情報を適用してみた。その結果、予想される値と近い結合距離が得られ、構造推定に有効な情報が得られたことを示すことができた。

第6章では、ブルー銅タンパク質は生体内において電子伝達を行う金属タンパク質のうちの一つであり、プラストシアニンやアズリンが代表例として広く知られている。ブルーの名に由来する配位硫黄原子から銅(II)イオンへの強いLMCTを600nm付近に持ち、EPRやRamanスペクトルにおいても特徴的な性質を持つことから、その性質と構造の相関に関する研究が古くから盛んに行われてきた。本研究では中心金属を銅(II)から第一周期遷移金属(II)イオンへ変えたときの構造、far-IR及び紫外吸収スペクトルさらに磁氣的(NMR, ESRスペクトル、磁化率)及び電気化学的性質(酸化還元電位)について検討した。錯体中の金属イオン

は N_3S 型の四配位であった。三角形の作る底面から中心金属イオンまでの距離をアズリン金属置換体と比較した。その結果、アズリン金属置換体の系では三方錐構造を維持していたのに対し、モデル錯体の系では金属イオンに依存した寄与がみとめられ、これについて検討した。

32 及び 33 の吸収スペクトルは 34 と同様にアズリン金属置換体と同じ挙動を示した。また、それらは一般的な三方錐構造のそれぞれの錯体で見られる d-d 及び SMCT の範囲内であった。Far-IR スペクトルにおいては全ての錯体で $450-300\text{ cm}^{-1}$ の領域に複数のピークが見られた。これはブルー銅タンパク質にみられる特徴のひとつである。これらの吸収帯は、34 の Raman スペクトルから SMCT に由来することがわかっていることから、今回合成したモデル錯体で見られたピークは、SMCT に起因するものであると予想している。空気中で安定な 32 及び 33 錯体については磁化率を測定した (32: $\mu_{\text{eff}}=4.62\mu\text{B}$, 33: $\mu_{\text{eff}}=3.30\mu\text{B}$)。31, 32 及び 33 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルではシグナルに常磁性シフトが見られた。ピラゾール環上のプロトンシグナルやイソプロピル基由来のシグナルにシフトが見られた。ESR スペクトルの検討から、典型的な高スピン錯体のスペクトルが認められ、溶液中においても構造を維持していると考えられる。また、酸化還元電位についても検討している。

審 査 の 結 果 の 要 旨

亜鉛(II)及びカドミウム(II)錯体は無機化学さらに生物化学分野からも注目されているにもかかわらず、その分光化学的性質に関しては研究例が乏しかった。本研究では d 軌道が閉殻電子配置をもつ亜鉛(II)及びカドミウム(II)錯体の分光化学的性質を明らかにするために、単純で低分子量の配位子を有するモデル錯体を用いた。金属イオン、配位原子の組み合わせに依存した種々の構造が得られた。吸収スペクトルでは SMCT は 210 nm 付近に見られることを初めて示し、さらに窒素原子と金属間の CT 帯は 200nm 以下に存在することが示唆された。far-IR と Raman スペクトルを用いて金属と配位原子間の伸縮振動モードを帰属した。また、亜鉛(II)とカドミウム(II)錯体、ハロゲン化物イオン違いの錯体など系統的に錯体を得たことで上記以外に金属-ハロゲン化物イオン間の帰属も容易に行うことができた。合成研究ではカドミウム錯体はハード、ソフトの影響が顕著に見られることがわかった。硫黄 K-edge EXAFS スペクトルは近年半導体や微粒子の研究でよく用いられている。本研究で得られた情報は、さらに金属タンパク質やモデル錯体の研究にも有用であると考えられる。

以上のように、本研究は生体関連微量金属元素である亜鉛イオンに係わる立体化学、分光化学的性質、反応性を明らかにした点で、この分野の発展に寄与する価値ある研究と考える。

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。