【110】

氏　名（本籍）	藤　田　光　晴（高 知 県） （ふじ　た　みつ　はる）
学 位 の 種 類	博　　士（理　　学）
学 位 記 番 号	博　甲　第　3657　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	数理物質科学研究科
学 位 論 文 題 目	**Studies on Stereoselective Preparation and Properties of Mono- and Polynuclear Complexes with Sulfur Donor Ligand** （配位硫黄原子を含む単核、多核錯体の立体選択的合成と性質に関する研究）

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	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	斎　藤　一　弥

論 文 の 内 容 の 要 旨

複数の金属イオンを有する多核錯体は，様々な結合形態や複合電子系を創成できるため，新しい物性や機能性，反応性の開発が期待されている。多核構造を構築する一つの手段として，単核錯体をビルディングブロックとして他の金属イオンとともに集積化させることが考えられる。例えば，アミノチオラト型配位子を有する単核錯体中のチオラト型硫黄原子は，その高い求核性からさらに他の金属イオンに配位し，硫黄架橋多核錯体を形成する。このとき，反応させる金属イオンの配位構造を反映した立体構造を有する異種金属多核錯体の段階的構築が可能である。しかしビルディングブロックである単核錯体の反応性，分光化学的性質については，難溶性のためいまだ不明瞭な点が多い。一方，類似配位子である，窒素原子の隣接炭素上が光学活性なＬ－システイン，Ｄ－ペニシラミン配位子を用いた様々な硫黄架橋多核錯体が合成され，配位子のキラリティーに基づく錯体全体の構造及び分光化学的挙動について研究されている。しかし，これら配位子の電荷の変化のため，反応できる金属イオンが限定され，さらには多核構造の多様性も制限されるという問題点がある。そこで本研究では，硫黄に隣接する炭素上に１つのメチル基を導入し，光学活性部位をもたせた新規な配位子を企画設計した。この光学活性配位子を有する硫黄架橋多核錯体は，興味深い立体選択性や性質を示すと考えられる。まず，単核錯体の性質と反応性について詳細に検討した後，金属イオンの性質に基づく多核錯体を構築した。さらに多核化の過程における配位子の光学活性部位に依存する選択性，キラル増殖，分光化学的性質への影響を検討した。

第２章では，多核錯体構築における単核ユニット部分の分光化学的情報を得ることは，多核錯体の構造とその性質を知る上で非常に重要である。また，チオラト型硫黄原子は金属イオンを架橋するだけでなく，それ自身も酸化され，金属イオンに配位したまま，ジスルフィド，スルフェナト，スルフィナト錯体を生成する。そこで，硫黄周りが単純な単核錯体について，様々な分光化学的測定を行い，金属や硫黄原子の違いと分光化学的挙動について検討した。錯体は元素分析，各種スペクトルにより構造を決定した。9 族錯体では，いずれの配位子を用いた場合にも配位子を３つ含む *fac*(*S*) －［M(L)$_3$］型構造であった。また，10 族錯体は，２つの配位子を含む*トランス*（*S*）型構造を示した。また，硫黄Ｋ端蛍光Ｘ線スペクトルでは，原子番号が

大きくなるに従って，K端の高エネルギーシフトがみられた。さらに，硫黄上が酸化された錯体の場合ではスペクトルパターンが大きく異なっており，この差異についても検討した。

第3章では，9族単核錯体が，酸化反応により容易に酸化生成物を生成する。特に，イリジウム単核錯体は酸性溶液中で容易にジスルフィド結合を形成し，その酸化挙動に興味がもたれる。また，多核錯体の分光電気化学測定から特異な酸化還元挙動が予想されている。そこで，豊かな反応性をもつイリジウム単核ユニットを含む多核錯体について，種々の酸化反応を試みた。その結果，新規硫黄架橋三核錯体および珍しい2つの配位ジスルフィド架橋を有する二核錯体が得られ，その立体化学を検討した。得られた三核錯体および酸化生成物の二核錯体は単結晶X線解析によりそれぞれ構造を決定した。三核錯体の構造は直線型で，両端の単核ユニットがメソ体であった。酸化生成物である二核錯体は6配位八面体構造のイリジウム単核ユニットが2つのジスルフィド結合により連結した二核構造であった。酸化反応の出発物の違いにより，異なるタイプの2つの配位ジスルフィド架橋を有する二核錯体が形成することがわかった。また，配位ジスルフィド架橋錯体の生成は酸化条件により立体選択的であるといえる。

第4章では，二座配位子が光学活性中心をもつことから，配位子のラセミ混合物を用いて合成した際に配位子の光学異性体がどのように多核構造中に組み込まれるか，興味がもたれる。4配位平面単核ユニットをもつ多核錯体では単核ユニット中に配位子が二つのみ含まれることから，配位子の選択性が観測しやすいと考えられる。そこで，10族単核錯体を用い，種々の多核錯体を構築し，X線結晶解析，分光化学的手法により配位子の多核構造中の選択性について明らかにした。合成研究では，単核錯体，多核錯体と段階的に行うことができた。多核錯体は単核錯体と反応させる金属イオンにより，三核錯体，六核錯体，二核錯体を選択的に生成した。六核錯体，二核錯体における配位子の選択性はその立体構造と密接に関係していることがわかる。

第5章では，6配位八面体構造をもつ単核ユニットはキレート環に由来する光学異性を生じる。そのため6配位八面体構造をとりやすいコバルト錯体を合成する際，1－Meaet配位子を用いた場合にその単核ユニットの絶対配置と配位子に由来するジアステレオ選択性に興味がもたれる。そこで，コバルト金属イオンを用いた多核錯体の段階的構築を行い，その立体選択性について検討した。X線解析から錯体は直線型硫黄架橋三核構造であった。反応液をイオン交換カラムクロマトグラフ法により分離すると，三核錯体と予想されるバンドが少なくとも6つ観測された。これは，配位子への光学活性点の導入により可能なジアステレオ異性体が生成したためと考えられる。以上のことを考慮すると，置換不活性なCo（III）錯体では，単核錯体中にすでに安定性に基づくいくつかのジアステレオ異性体が存在しており，単核ユニットの構造を保持したまま多核化していると考えられる。そこで，より選択性を解明するために，光学活性な配位子を用いた多核錯体の合成が必要であると考えられた。置換基の構造，分光化学的性質を観測するために*S*配置のみの光学活性な配位子を新たに合成し，単核，多核錯体の構築を行い，その性質について検討した。合成は基本的には配位子のラセミ混合物を用いた時と同様に行うことができるが，カラム挙動は唯一の異性体のみを示し，選択的に1つの異性体のみ生成することを示した。単核錯体では固体状態のCDスペクトルにおいて既報の化合物との比較を行ったところ，選択的にラムダ体のみを生成していることがわかった。また，カラムにより得られた唯一の溶離液の吸収，CDスペクトルの検討より，三核錯体の生成と，配位子への光学活性点の導入によるスペクトルへの影響が示唆されたので，詳細に検討した。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究ではアミノチオラト配位子およびその光学活性誘導体を企画設計し，単核，多核錯体を合成した。まず，単核錯体についてその分光化学的性質について系統的に測定を行うことで単核錯体の分光化学的挙動

を明らかにした。イリジウムを含む多核錯体の酸化反応ではジスルフィド架橋を含む二核構造が得られ，この二核構造は出発物や酸化条件の違いで立体選択的な形成が可能であった。光学活性点を有するラセミ体NS－二座配位子を含む多核錯体では，NS－二座配位子と同様に，多彩な多核構造を構築できることがわかった。これは，電荷の異なるL－システイン，D－ペニスラミン配位子ではみられなかった性質であり，多核錯体中の配位子に由来するジアステレオ選択性は多核構造に密接に関係している。また，光学活性な配位子を用いるとコバルト単核，多核錯体共に立体選択的に構築でき，それらの分光化学，分光電気化学的性質を明らかにした。このように，本研究で得られた知見はより適した多核構造の構築を追求する上で，この分野の発展に大い寄与を与える物と考えられる。

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。