

氏名(本籍)	おお はし てつ や 大橋徹也(千葉県)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博甲第3905号		
学位授与年月日	平成18年3月24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 Stereochemistry, Spectroscopy, and Catalytic Reactivity of Rhenium(V) Complexes with Asymmetrical Ligands (非対称配位子を有するレニウム(V)錯体の構造, 分光及び触媒反応に関する研究)		
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	齋藤一弥

論文の内容の要旨

本論文は、放射性治療薬、酸化還元特性や触媒等で注目されているレニウム(V)イオンに、8位の官能基の異なる(アミノ基, ヒドロキシル基, チオール基)非対称二座キノリン誘導体が配位したレニウム(V)錯体を企画・設計し、それら新規錯体の合成化学, 立体化学, 分光化学的性質, 反応性及び触媒能について系統的に研究を行ったものである。8位に置換基を有するキノリン誘導体は、非対称性による幾何構造の制御だけでなく、置換基の性質に基づく特異な結合形式をとることができるため、錯体の環境変化に柔軟に対応可能であり、機能性発現因子となる。特に、置換特性を利用して錯体を合成し、その結晶構造と分光化学的性質の検討を行うとともに、置換反応性に基づく酸素原子転移触媒能について解明した。

第2章では、非対称アミノキノリン誘導体を用いて新規オキソレニウム(V)錯体を合成するとともに、その単座配位子置換特性を利用することで置換錯体を得た。得られた錯体の構造をX線構造解析法で決定し、各種分光化学的性質, 反応性について追求した。これら錯体はそれぞれ異なる幾何配置をとっており、単座配位子による幾何構造の制御の可能性が示唆された。また、溶液中で容易に単座配位子を解離し空配位座を持つことに着目し、酸素原子転移触媒能について検討したところ、10回転程度の触媒能を有していることが明らかとなった。溶液中における容易な単座配位子の解離、単座配位子による構造規制及び非メチル化オキソレニウム(V)錯体での酸素原子転移触媒能は、他のオキソレニウム(V)錯体でも報告例が少なく、キノリルアミド錯体に特異的な性質であることを明らかにした。また、酸素原子転移触媒能に関しては、錯体の安定性向上を図ることで触媒寿命の向上が期待できることを提示した。

第3章では、錯体の安定性向上及び物性変化を追求するため、キノリルアミド錯体にカテコール誘導体を導入した(2+2+1)型カテコラト錯体を合成した。さらに、カテコラト錯体の単座配位子置換反応により置換錯体を合成し、その構造, 分光化学的性質及び酸素原子転移触媒能について解明した。得られたカテコラト錯体は、オキソ酸素のトランス位に配位酸素原子を取りやすいというオキソレニウム(V)錯体の傾向に一致した結果を示した。カテコラト錯体でも単座配位子の脱着による濃度依存性が認められ、溶液中での単座配位子解離特性による空配位座を利用することで、酸素原子転移触媒能を示した。この触媒能は、モリ

ブデン酵素モデル錯体より高活性かつメチル化オキソレニウム (V) 錯体に匹敵する活性であり、反応中錯体の分解がほとんど起きないことを示唆した。反応経路を推測するとともに、キレート効果に基づく錯体の安定性の向上により、400 倍以上の触媒寿命の改善が図れた。

第4章では、物性の変化を追求するため、配位窒素原子を酸素原子に置換した非対称キノリン誘導体を用い、新たにキノリニルアミド錯体を合成し、それらの構造を単結晶X線構造解析法により決定するとともに、各種分光化学的手法による帰属も行った。キノリニルアミド錯体の幾何構造と同様、キノリノラト酸素はオキソ酸素のトランス位を占めていた。分光化学的検討結果は、濃度依存性を示さないなど溶液中でも固体中の結晶構造が保持されることを明らかにした。また、キノリニルアミド錯体とは異なり、単座配位子の置換反応は認められず、単座配位子の解離による空配位座を持たないことから、酸素原子転移触媒能も示さなかった。配位窒素原子がキノリノラト酸素に代わることで、硬い塩基配位子が6配位構造を好む置換不活性となるなど、反応性の要因を明らかにした。

第5章では、硫黄のようなやわらかい塩基が配位したオキソレニウム (V) 錯体では、5配位構造をとる傾向があることから、単座配位子の解離能向上を図るため、配位窒素原子を硫黄原子に置換した非対称二座配位子を用いてキノリンチオラト錯体を合成するとともに、(2+2+1)型カテコラト錯体を合成した。カテコール誘導体を有するキノリニルアミド錯体と比較すると、平衡定数はカテコール誘導体を有するキノリンチオラト錯体の方が大きいことを反映し、酸素原子転移触媒能に関してはキノリニルアミド錯体より1/60程度低い値を示した。キノリニルアミド錯体と同様な反応経路が推測され、平衡定数の高さがキノリンチオラト錯体の低い酸素原子転移活性の要因であることを明らかにした。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究で、レニウム錯体の基礎データ収集と構造制御、機能性発現を目指して、非対称二座キレート配位子を有する錯体を新規に合成した。得られた錯体は結晶構造や分光化学的な追求に基づき、他のレニウム錯体では例の無い特異的な置換特性を有することを明らかにした。この特性を利用することで、単座配位子に依存した異なる幾何構造の錯体合成を可能とするとともに、この置換特性により酸素原子転移触媒能の活性が示され、非メチル化オキソレニウム (V) 錯体としては貴重なモデルであることを明らかにした。キノリニルアミド錯体にカテコラト誘導体を導入して錯体の安定化を図ることで、置換特性は維持しつつ、酸素原子転移触媒能の改善が図れた。一方、非対称二座キレート配位子の配位窒素原子を酸素原子や硫黄原子に置換した錯体では、活性がほとんど認められない等、置換基によりその反応性が大きく規制されることを明らかとした。このように本研究で得られた結果は、レニウム錯体の構造制御及び機能性の付加に有用な知見を与えており高く評価できる。

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。