

氏名(本籍)	今野 巧 (宮城県)
学位の種類	理学博士
学位記番号	博甲第288号
学位授与年月日	昭和60年3月25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 of Selenium-or Sulfur-containing Ligands Coordinated to Cobalt(III) Ion. (コバルト(Ⅲ)イオンに配位したセレン又はイオウを含む配位子の立体化学)
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 池田 長 生
副査	筑波大学教授 理学博士 原田 馨
副査	筑波大学教授 工学博士 古川 尚 道

論 文 の 要 旨

本論文は、selenolate, selenenate, seleninate, selenoether 型 Se を配位原子とした配位子を結合した八面体型金属錯体の系統的合成と光学分割を行い、金属イオンに結合した種々の含 Se 配位子の結晶、溶液状態に於ける構造、立体配置の決定、反応化学的挙動を解明し、同族の S を配位原子とした錯体と比較検討、その成果をまとめたものである。

第1章の序論、第2章のキラルな chalcogen 原子をもつ光学活性金属錯体の立体、構造化学に関する現状検討に続き、第3章では含 Se 2座配位子を配位したビス・ジアミン型 Co(Ⅲ)錯体及び同型の含 S 配位子をもつ Co(Ⅲ)錯体、約30種の新錯化合物の系統的合成法とそれらの光学分割について述べている。

selenolate 型配位子をもつ Co(Ⅲ)錯体は Co(Ⅱ)と diselenide の酸化還元反応により合成する新しい方法であり、光学分割はそれらのジアステレオ異性塩の形成によって行われている。selenolato 型配位 Se 原子の求核的性質の開発は、selenolato 錯体の酸化反応による selenenato 錯体及び seleninato 錯体、アルキル化反応による selenoether 型錯体の合成を可能にした。これらの反応は中心金属イオンに対する2座配位子の配列に関する絶対配置を保持して進行すること、当量酸化及びアルキル化では金属イオンと Se 原子の結合が切断されずに進行するが、過剰酸化による seleninato 錯体の形成は Se 原子との結合の切断と、それに続く O 原子配位への linkage isomerization を伴うことを示した。この反応によって生成する linkage isomer は自然分晶することを発見し、X線結晶構

造解析によってその絶対配置を決定した。酸化，アルキル化反応に関して，seleninato 錯体に対応する S 配位の sulfinato 錯体では，中心金属イオンと S 原子の結合は保持されており，linkage isomerization に関する挙動が Se, S を配位原子とする 2 座配位子の特徴的な相違であることを明らかにした。

第 4 章では Se 原子配位光学活性錯体の X 線結晶構造解析による錯体の構造，絶対配置及び配位不斉 Se 原子の絶対配置の決定について述べ，第 5 章では光学活性錯体の可視・近紫外波長領域に於ける電子吸収，円偏光二色性(CD)スペクトルと錯体の構造，配位不斉 chalcogen 原子の絶対配置との関係を論じている。従来，金属錯体の絶対配置は d-d 遷移吸収領域の第 1 吸収帯内の CD 挙動によって帰属されているが，chalcogen 原子配位錯体では chalcogen to metal charge transfer (CT) 吸収帯領域の CD 帯の挙動が絶対配置の帰属に適することを実証した。また，可視・近紫外領域の電子スペクトルに関し，Se, S 原子配位による配位子場強度の変化(S>Se)，幾何構造決定への適用の可能性を指摘すると共に，NMR スペクトル解析を行い，配位不斉 Se, S の立体選択性，inversion の相違を明らかにした。

審 査 の 要 旨

含 Se 有機配位子を配位した光学活性金属錯体の立体化学，特に注目されながら実験的困難さの為に未開拓であった配位不斉 Se 原子の立体化学的挙動を結晶，溶液状態にわたって解明したことは配位立体化学の発展に寄与するところが極めて大きい。著者は同族の含 S 有機配位子錯体と比較実験を重ね，含 Se 錯体に結合異性，自然分晶等の現象を発見，このことは専門分野に於て高く評価されている。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，著者の研究者として卓越した能力を示すものである。

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みとめる。