

氏名(本籍)	あ い ざ わ せん い ち 会 沢 宣 一 (東京都)		
学位の種類	理 学 博 士		
学位記番号	博 甲 第 646 号		
学位授与年月日	平成元年 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		
学位論文題目	Stereochemical Studies on S-Bridged Polynuclear Complexes (硫黄架橋多核錯体の立体化学的研究)		
主査	筑波大学教授	理学博士	日 高 人 戈
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	河 嵩 拓 治
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、構造、性質に特異な化学的挙動を示す thiolate 型含流アミノ酸 L-cys-teinate-N, S 及び類似化合物 2-aminoethanethiolate-N, S 配位 S 架橋二核、三核金属錯体、混合金属多核錯体の構造、絶対配置の決定を行い、S 架橋に基づく多核金属錯体の分光化学的、電化学的性質を明らかにすると共に、生物無機化学反応における多核金属錯体生成反応過程の構造、性質の変化を検討、その成果まとめたものである。

本論文は 5 章より成る。第 1 章ではこの分野の研究状況と問題点を総論的にまとめ、本研究の目指すところを述べている。第 2 章の S 架橋多核錯体の立体構造に関する諸条件の検討に続き、第 3 章では L-cysteinate-N, S, 2-aminoethanethiolate-N, S を配位子とし、Co (|||), Rh (|||), Fe (|||), Ni (||), Zn (||) 等を中心金属イオンとした単核、単一及び混合金属二核、三核錯体の系統的合成、異性体、光学分割について述べている。L-cysteinate-N, S を配位する三核金属錯体の生成反応において、中心金属イオンが酸化反応を伴う場合、末端単位単核錯体に絶対配置 $\Delta\rightarrow\Lambda$ 反転を生ずることを発見、この現象を基に反応過程における異性体の構造、生成比を詳細に検討することにより、中心金属イオンの酸化状態と配位子配置に関する多核錯体の立体選択性の関係を明らかにした。また、多数の S 架橋多核錯体を合成、その生成反応と異性化条件、多核構造中の単位単核錯体の構造保持、反転条件に関する多くの実験例を示し、これが反応過程における溶存多核金属錯体の立体構造研究の有力な手段となっている。

第 4 章では、先ず多核金属錯体の代表的な三核錯体について単結晶 X 線構造解析を行い、異性体

の構造，絶対配置を決定すると共に，配位子の置換基の配向性について論じている。次いで種々の二核，三核金属錯体の可視・紫外電子吸収，円偏光二色性 (CD)， ^{13}C NMR スペクトルと多核錯体の構造，異性化の分光化学的挙動について詳細に検討，統一の見解を示し，反応過程における錯体の多核構造化との関係を論じている。S 架橋多核構造の生成に伴い可視波長領域に，単核 thiolato 型錯体に比し，極めて強度の強い特徴的な吸収帯を生ずること，三核錯体については，その中心に位置し 6 個の S 原子によって八面体型に架橋配位された MS_6 chromophore の分光化学的特徴に言及，特に $\text{Co}(\text{III})\text{S}_6$ chromophore についてスペクトル解析を行い，これが単核，二核構造と区別し構造決定の基礎となることを明らかにした。多核構造光学異性体に関して，金属間を架橋することによって生ずるキラルな S 原子の錯体の CD スペクトルへの寄与は主として可視波長領域にあることを確認，複数のキラル中心を持つ錯体の CD スペクトルの加成性が多核錯体においても成立することを多くの実験例によって示し，絶対配置推定の方法となり得ることを示した。次に，混合金属三核錯体について，その酸化還元反応を比較検討し，異種金属イオンの混在が電気化学的性質と異性化に及ぼす影響について述べ，特に末端単位単核錯体の $\Delta \rightleftharpoons \Lambda$ 反転に関して， $\text{Co}(\text{III})$ ， $\text{Rh}(\text{III})$ 混合金属三核錯体の挙動を検討し，絶対配置の反転が金属イオン酸化状態及び配位 L-cysteinato-N, S の COO^- 基の配向に依存することを明らかにした。第 5 章は全体を総括し，結論を述べている。

審 査 の 要 旨

thiolate 型含流アミノ酸と金属イオンの錯体生成反応は，配位 S 原子の反応活性，chirality の発現などと同時に，種々の S 架橋多核錯体を形成し，その特異的な性質は生物無機化学的分野で注目されている。本研究は，その反応過程に連続的に生ずる多種 S 架橋多核錯体の異性体の性質と立体化学的挙動を結晶，溶液両面にわたって解明したものである。特に，S 架橋多核構造の生成が立体選択的であること，末端単位単核錯体の $\Delta \rightleftharpoons \Lambda$ 反転現象を明らかにしたことは専門分野に於て高く評価されており特筆すべきであろう。これらの成果は多核金属錯体の構造と性質研究の先駆的な役割を果たすものであり，無機立体化学における新しい分野の開拓に大きく貢献するものである。

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認める。