

Title	The Synthetic and Structural Study of Platinum (II) Complexes Derived from 2-Substituted Benzothiazoline
Author(s)	長澤, 五十六
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3128841">https://doi.org/10.11501/3128841</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	長 澤 五 十 六
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 1 2 9 4 1 号
学位授与年月日	平成 9 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科無機及び物理化学専攻
学位論文名	The Synthetic and Structural Study of Platinum(II) Complexes Derived from 2-Substituted Benzothiazoline (2-置換ベンゾチアゾリンを出発物質とする白金(II)錯体の合成と構造)
論文審査委員	(主査) 教 授 久 司 佳 彦  (副査) 教 授 鈴 木 晋 一 郎    教 授 海 崎 純 男

### 論 文 内 容 の 要 旨

2-アミノチオフェノールと種々のアルデヒドとの反応において、生成物はアミンとアルデヒドの脱水縮合によって得られるシッフ塩基であることが予想されるが、実際は2-置換ベンゾチアゾリンが単離される。これらチアゾリン類を金属イオンと反応させるとチアゾリン類が再配列を起こし、対応するシッフ塩基錯体を形成する。このように金属イオンの存在によって有機化合物が分子内で再配列し、別の化合物に変わるような反応は“metal ion induced rearrangement”と呼ばれ注目されてきた。

筆者はこの反応に注目し、2位の置換基に立体条件や電子的効果の異なるフェニル基、ナフチル基、フェロセニル基などを持つベンゾチアゾリン類と白金(II)イオンの反応を系統的に研究した。そして、8種類の新たな白金錯体の合成に成功し、それらの構造を検討した。

まず、2位の置換基として立体障害の大きなフェロセニル基を有する2-(フェロセニル)ベンゾチアゾリン(Hfabt)と白金(II)イオンの反応を研究し、3種類の新規白金(II)錯体を合成し、その構造を決定した。

得られた化合物は、緑色の白金(II)三核錯体、トランス型、シス型の四配位平面型の白金(II)単核錯体であった。なかでも、トランス型、シス型の異性体の組を単離し、その構造を決定したのはN, Sキレートシッフ塩基白金(II)錯体の系においてこれが初めての例である。

次に、2位の置換基としてフェニル基もしくは1-ナフチル基を有する2-(フェニル, 1-ナフチル)ベンゾチアゾリン(Hphbt, H1-nabt)と白金(II)及び、パラジウム(II)イオンの反応を研究し、4種類の新規白金(II)およびパラジウム(II)錯体を合成し、その構造を決定した。

得られた化合物は、めずらしいC<sup>o</sup>, N, Sでの三座配位子を有する白金(II), 及びパラジウム(II)四核錯体、並びに2つの配位子が結合することにより形成した新たな四座配位子を有する non-innocent 型の四配位平面型白金(II)単核錯体であった。

さらに、2位の置換基として2,6位に置換基をもつフェニル基を有する2-(2, 6-置換フェニル)ベンゾチアゾリン(H2,6-Clphbt, H2,4,6-Mephbt)と白金(II)及び、パラジウム(II)イオンの反応を研究し、3種類の新規白金(II)およびパラジウム(II)錯体を合成した。白金(II)錯体においてはX線結晶解析により、その構造を決定し、パラジウム(II)錯体においてはスペクトルデータよりその構造を推定した。

得られた化合物はすべてトランス型の四配位平面型単核錯体であった。しかし *trans*-[Pt(2,6-Clphbt)<sub>2</sub>] と

*trans*-[Pt(2,4,6-Mephbt)<sub>2</sub>] の構造には若干の差異が現れた。*trans*-[Pt(2,6-Clphbt)<sub>2</sub>] におけるシッフ塩基のアゾメチン部位が*Z,Z* 型の配置を示したのに対し、*trans*-[Pt(2,4,6-Mephbt)<sub>2</sub>] におけるそれは*E,E* 型の配置を有していた。

筆者はこれらの研究において、白金(II)の特異的な反応性を用いることにより、*N,S* キレートシッフ塩基金属錯体の配位化学を拡張することに成功した。

#### 論文審査の結果の要旨

イオウを配位子とするシッフ塩基金属錯体の合成研究は、その多核錯体の生成能とも関連して最近特に注目を集めている。長澤君は金属として白金を選び、イオウを含むシッフ塩基配位子の合成は2-置換ベンゾチアゾリンの開環反応を利用するという手法により、いくつかの新しい含イオウシッフ塩基白金錯体の合成に成功した。特に従来その合成が望まれながら、イオウ配位子の特性として平面N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>の4配位金属錯体はシス型が優先的に生成し対応するトランス型は合成困難とされていたが、長澤君はフェロセンを2-位の置換基として導入し、また白金の方についてもフッ素化したアセチルアセトン配位子を用いて金属錯体としてその反応性を高めることを試みた。その結果、シス体とトランス体の対を単核錯体について合成することに初めて成功した。さらに、反応条件をコントロールすることにより、イオウ架橋多核錯体の合成を試み、新種三核錯体の単離と構造決定に成功した。これらの研究はウエルナー錯体と有機金属錯体を同一分子種に組み込んだ化合物の分野に新しい知見をもたらしたものであり、博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。