

Title	Coordination Behavior of Mono(L-cysteinato) Cobalt(III) Complexes toward Transition Metal Ions
Author(s)	有富, 隆志
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/47640">https://hdl.handle.net/11094/47640</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	ありどみたかし 有 富 隆 志
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 20857 号
学位授与年月日	平成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Coordination Behavior of Mono (L-cysteinato) Cobalt(III) Complexes toward Transition Metal Ions (モノ(L-システイナト)コバルト(III)錯体の遷移金属イオンに対する配位挙動)
論文審査委員	(主査) 教授 今野 巧 (副査) 教授 鈴木晋一郎 教授 海崎 純男

### 論文内容の要旨

金属イオンに配位しているチオラト基は高い求核性を残しており、他の金属イオンへの配位により、硫黄架橋多核構造を形成する傾向にある。これまで、この性質を利用して、各種チオラト型金属錯体と遷移金属イオンとの反応により、様々な硫黄架橋多核錯体が合成されている。しかし、チオラト基を一つのみ有するモノ(チオラト)型金属錯体に関する研究例は極めて少なく、形成される多核金属錯体の構造や性質に関する知見はほとんど得られていない。そこで、本研究では、モノ(チオラト)型の金属錯体として、L-システイン(L-H<sub>2</sub>cys)を一分子配位したコバルト(III)単核錯体([Co(L-cys-N, S)(en)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>)をとりあげ、この単核錯体の各種遷移金属イオンに対する配位挙動、ならびに形成される多核錯体の構造と性質について検討した。

まず、[Co(L-cys-N, S)(en)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> のジアステレオ異性体(Δ<sub>L</sub>, Λ<sub>L</sub>)と直線性金属イオン(Ag<sup>I</sup>, Au<sup>I</sup>)や四配位平面性金属イオン(Pt<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup>)との反応により、硫黄架橋 Co<sup>III</sup>MCo<sup>III</sup> 三核錯体を合成した。これらの三核錯体において、二つの架橋硫黄原子は不斉となっており、X線構造解析により、Δ<sub>L</sub>Δ<sub>L</sub>体とΛ<sub>L</sub>Λ<sub>L</sub>体ではそれぞれSS配置とRR配置をとっていることがわかった。この不斉要素はCDスペクトルに大きな影響を及ぼすことが明らかとなり、CDスペクトルから固体状態および溶液状態におけるM-S結合状況を推定した。

次に、Δ<sub>L</sub>-orΛ<sub>L</sub>-[Co(L-cys-N, S)(en)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>と四面体構造をとり得るCu<sup>I</sup>, Cd<sup>II</sup>, Hg<sup>II</sup>との反応を行い、二核から錯体ポリマーに至るまでの各種硫黄架橋多核錯体を合成した。この際、形成される多核構造は、反応溶液のpH、反応モル比、および共存するアニオンの違いに加えて、Co<sup>III</sup>ユニットのジアステレオ異性に基づくカルボキシル基の配向性の違いによって大きく変化した。Λ<sub>L</sub>-[Co(L-cys-N, S)(en)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>とHg<sup>II</sup>との反応から得られるCo<sup>III</sup>Hg<sup>II</sup>Co<sup>III</sup>三核錯体においては、カルボキシル基の脱プロトン化および適切な遷移金属イオンの添加により、COO-Hg結合を介して三核錯体が自己集合化し、前例のない超分子ヘリックス構造や超分子ケージ構造を形成した。

さらに、上記のCo<sup>III</sup>MCo<sup>III</sup>三核錯体を用いて、第三の金属イオン(Mn<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup>, Cd<sup>II</sup>)との反応を行った。その結果、Co<sup>III</sup>Au<sup>I</sup>Co<sup>III</sup>三核錯体のΔ<sub>L</sub>Δ<sub>L</sub>体は、フリーのカルボキシル基を用いてこれらの金属イオンに配位し、三種の金属イオンから構成される多核錯体を与えた。また、この際、金属塩の種類に応じて異なった様式(キレート型、架橋型)で結合し、四核錯体や一次元錯体ポリマーを生成した。これにより、このCo<sup>III</sup>Au<sup>I</sup>Co<sup>III</sup>三核錯体が、フリー

のカルボキシル基を用いて第三の金属イオンに配位する「多核の錯体配位子」として働くことが明らかとなった。しかし、 $\Lambda_L\Lambda_L$  体を用いた場合には、カルボキシル基の第三の金属イオンへの配位は見られなかった。

以上、本研究では、一つの L-システインをもつ単純なコバルト (III) 単核錯体が、チオラト基に加えてカルボキシル基を用いて各種遷移金属イオンに配位する錯体配位子として機能することを明らかにした。また、この錯体配位子と各種遷移金属イオンとの反応により、多彩な多核金属化合物の構築が可能であることを示すとともに、ジアステレオ異性をはじめとする様々な因子を変えることによって、形成される多核構造が制御できることを明らかにした。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、L-システインを一分子配位したコバルト(III) 錯体と種々の遷移金属イオンとの反応による多種多様な異種金属化合物の合成、ならびにそれらの構造と性質についてまとめたものである。本研究により、このコバルト(III) 錯体が、チオラト基のみならずカルボキシル基を用いて金属イオンに配位できる「錯体配位子」として機能することが実証されるとともに、形成される多核構造が、コバルト(III) 錯体のジアステレオ異性をはじめとする様々な因子を変えることによって制御可能であることも明らかとなった。これらの成果は、金属錯体を配位子とする錯体合成化学および錯体構造化学に対して基礎的かつ重要な知見を与えるものであり、よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。