Osaka University Knowledge Archive

Title	Comparative Studies on Ruthenium (II) and Osmium (II) Complexes with Aliphatic Aminothiolate
Author(s)	田村, 素志
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/58585
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【36】

氏　　名	田　村　素　志（たむら　もとし）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学　位　記　番　号	第　２４３３１　号
学 位 授 与 年 月 日	平成23年3月25日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻
学　位　論　文　名	Comparative Studies on Ruthenium(II) and Osmium(II) Complexes with Aliphatic Aminothiolate （脂肪族アミノチオレートをもつルテニウム(II)およびオスミウム(II)錯体の比較研究）
論 文 審 査 委 員	（主査） 教　授　今野　　巧 （副査） 教　授　山成　数明　　教　授　石川　直人

論 文 内 容 の 要 旨

アミノチオレート型配位子は、様々な金属イオンに対して *N,S*-キレート配位することが知られている。特に、脂肪族アミノチオレートの場合には、金属イオンに配位したチオラト基に高い求核性が残っており、様々な化学修飾を行うことができる。これまでに脂肪族アミノチオレートをもつ金属錯体について幅広く研究されてきたが、ルテニウム（Ru）およびオスミウム（Os）イオンを中心金属として用いた研究例は極めて少ない。本研究では、RuおよびOsイオンに対するアミノチオレート型配位子の配位挙動ならびに反応性を明らかにすることを目的とし、最も単純な脂肪族アミノチオールである2-アミノエタンチオール（Haet）およびキラルな含硫アミノ酸であるD-ペニシラミン（D-H_2pen）との反応を検討した。これらの反応から得られるRu^{II}およびOs^{II}錯体の分光学的性質、酸化還元能、および反応性の違いについて比較検討を行った。

まず、HaetのRu^{II}およびOs^{II}に対する反応性について検討した。$[M(bpy)_2Cl_2]$（M = Ru^{II}, Os^{II}; bpy = 2,2'-bipyridine）に対して等量のHaetを反応させることにより、アミノスルフィナト型配位子（aesi = 2-aminoethanesulfinate）が金属中心に *N,S*-キレート配位した単核錯体、$[M(aesi\text{-}N,S)(bpy)_2]^+$（M = Ru^{II}, Os^{II}）、を得た。両錯体に対して空気中で光照射を行ったところ、Ru^{II}錯体は複数成分に分解したが、Os^{II}錯体ではアミノ基がイミノ基へと変換した錯体、$[Os(iesi\text{-}N,S)(bpy)_2]^+$（iesi = 2-iminoethanesulfinate）、が定量的に得られた。このような光誘起による酸素酸化反応は、これまで報告例がない。次に、大過剰のHaetを$[M(bpy)_2Cl_2]$（M = Ru^{II}, Os^{II}）にそれぞれ反応させたところ、Ru^{II}錯体の場合にはHaetを等量加えた反応と同じく$[Ru(aesi\text{-}N,S)(bpy)_2]^+$のみが得られたが、$Os^{II}$錯体の場合には2つのHaesiがS単座で$Os^{II}$に配位したビス-スルフィナト錯体、$[Os(Haesi\text{-}S)_2(bpy)_2]^{2+}$、が得られた。以上の反応性および配位挙動の違いは、Ru^{II}とOs^{II}の酸化還元的性質および置換活性の差によるものである。

次に、光学活性なRuおよびOs錯体の単離を目的として、D-H_2penのRu^{II}およびOs^{II}に対する反応性を検討し

た。$[Ru(bpy)_2Cl_2]$と D-H_2pen を Ag^I イオン存在下で反応させると、硫黄架橋 $Ru^{II}Ag^IRu^{II}$ 三核錯体、$[Ag\{Ru(D\text{-}Hpen\text{-}O,S)(bpy)_2\}_2]^{3+}$、が形成され、その光学活性体（$\Delta_D\Delta_D$ 体と $\Lambda_D\Lambda_D$ 体）を分別結晶法により単離した。この三核錯体において、D-Hpen は、*N,S* ではなく *O,S*-キレート配位様式をとっていた。この錯体から Ag^I イオンを除去すると、チオラト基が酸化された光学活性なスルフィナト錯体、Δ_D- and Λ_D-$[Ru(D\text{-}Hpsi\text{-}O,S)(bpy)_2]^+$ (psi = penicillaminesulfinate)、が得られた。この酸化反応は、D-H_2pen の *O,S*-キレート配位および Ru^{II} 周りのキラリティー（Δ/Λ）を保持したまま進行することが分かった。同様に、$[Os(bpy)_2Cl_2]$と D-H_2pen の直接反応からも、スルフィナト錯体、$[Os(D\text{-}Hpsi\text{-}O,S)(bpy)_2]^+$、が形成され、その光学活性体の単離にも成功した。得られた D-psi をもつ Ru^{II} および Os^{II} 錯体の水溶液を加熱環流したところ、Ru^{II} 錯体の Δ_D 体の場合には、D-Hpsi が *O,S* から *N,S*-キレート配位へと変化したスルフィナト錯体、Δ_D-$[Ru(D\text{-}Hpsi\text{-}N,S)(bpy)_2]^+$、が形成された。一方、$Ru^{II}$ 錯体の Λ_D 体および Os^{II} 錯体の Δ_D 体と Λ_D 体については、同条件下でこのような異性化は観測されなかった。このことから、ジアステレオマー間の僅かな構造の違いや金属の置換活性の違いが異性化挙動に大きな影響を与えることが分かった。

以上、本研究では脂肪族アミノチオレートの Ru^{II} および Os^{II} 中心に対する配位挙動を明らかにするとともに、形成される Ru^{II} および Os^{II} 錯体の諸性質を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ビス-ビピリジン-ルテニウム(II)およびビス-ビピリジン-オスミウム(II)と最も単純な脂肪族アミノチオールである2-アミノエタンチオールおよびキラルな含硫アミノ酸である D-ペニシラミンとの反応から得られる各種金属錯体の構造、反応性、および諸性質についてまとめたものである。本研究により、ルテニウム(II)やオスミウム(II)に配位したチオラト基の酸素に対する高い反応活性が示されるとともに、オスミウム(II)におけるビス-チオラト型錯体の形成や配位アミン基の配位イミン基への光誘起酸素酸化反応、ルテニウム(II)錯体におけるジアステレオ異性に依存した連結異性化反応などルテニウム(II)とオスミウム(II)に配位したアミノチオレート型配位子の配位挙動の違いを見出している。これらの成果は、８族元素の錯体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。