

氏名	神嶋まゆみ
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第2186号
学位授与の日付	平成13年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Study on Stereochemistry of Coordination Compounds. Characterization of Oxidation Products of Thiolato-Cobalt(III) Complexes and a Modification of the MM2 Method for Application to Stacking Systems (配位立体化学. チオラト-コバルト(III)錯体の酸化生成物の 性質とスタッキング系の計算のためのMM2法の改良)
論文審査委員	教授 吉川雄三 教授 小島正明 教授 田中秀樹

学位論文内容の要旨

酸素で金属イオンに配位可能なスルホン酸イオン(RSO_3^-)は、一般にコバルト(III)イオンに対する配位能力は低い。そこで、キレート効果の安定性を利用して、 RSO_3^- 型*N*,*O*-二座5員キレート錯体である2-ピリジンスルフェナト錯体について、酸化によりスルホナト錯体を得ることができた。スルホン酸部分の配位能力は弱いものの、得られた錯体においては、コバルト中心との配位結合はキレート環形成によってかなり安定化されることがわかった。

硫黄の一連の酸化生成物のうち、酸素配位のスルフェナト、スルフィナト(RSO_2^- 型)、スルホナトの三錯体について、結晶解析、吸収スペクトル、NMR、ZINDO計算、Hückel計算、電気化学の結果から、中心金属イオンと配位原子間の距離が単純に配位子場の強さと比例していないことを明らかにした。この一連の錯体のなかには不斉硫黄原子に基づく異性体が存在するものがある。この異性体の存在比について、分子力場計算(MM2計算)の手法を用いて考察した。また、このスルホナト配位子とその誘導体をもつ亜鉛錯体(スルホナト配位子二つとアクア配位子二つからなる中性の六配位錯体)が結晶状態で分子間のスタッキングがおこることが知られている。この系の分子力場計算を行ったが、計算でそのような構造がうまく再現できないことが明らかになり、この手法の不完全性に気がついた。

スタッキング構造を再現することは、分子軌道法ではコンピューターのメモリの制約を受けて非常に困難である。一方、MM2計算では、電荷の取り扱いが点電荷であることに起因してできなかった。本研究では、 π 電荷を仮想原子にみたてることで、HunterとSandersの三中心電荷モデル(各芳香族性原子に対して、一つの正の電荷を核に、非共有電子対のように局在化した二つの負の電荷を π 電荷として、核の上下においたもの)をMM2計算法に導入した。この改良法の有用性を検証するため、スタッキング構造をとることが知られているポルフィンをとりあげ、従来法と比較した。その結果、従来法では、分子内の構造すら大きく歪み、スタッキング構造をまったく再現できなかったのに対し、改良法ではX線結晶構造から得られている分子間スタッキング距離とかなり良く一致した値を得た。その他、ベンゼンの二量体、ポルフィリン錯体としてテトラメチルポルフィリナトニッケル(II)、配位子部分に芳香環をふくむパラジウム錯体、*cis*-ビス(4,5-ジアザフルオレン-9-オンチオセミカルバゾン)パラジウム(II)の計算を行い、本改良法がスタッキング構造を再現するのに極めて有用であることを実証した。

論文審査結果の要旨

申請者は、一般にコバルト(III)イオンに対して配位能力が低いと知られているスルホン酸イオンを、キレート効果による安定化を利用して錯形成を目指した。実際、RSO⁻型 N,O-二座5員キレート錯体である2-ピリジンスルフェナト錯体を酸化することによりスルホナト錯体を得た。この結果により、配位能力は弱いものの、コバルト中心との配位結合はキレート環形成によってかなり安定化されることを示した。また、この一連の酸化生成物のうち、酸素配位のスルフェナト、スルフィナト、スルホナトの三錯体についての吸収スペクトルの特徴と X 線構造の特徴から、中心金属イオンと配位原子間の距離が単純に配位子場の強さと相関していないことを明らかにした。また、この研究を始点として分子力場計算(MM2計算)法がスタッキング構造を再現することができないことに気が付いた。これは、電荷を各原子について点電荷として取り扱うためである。本研究では、パイ電子を仮想原子にみたてて、Hunter と Sanders の三中心電荷モデルを MM2 計算法に導入した。この改良法の有用性を検証するため、スタッキング構造をとるポルフィンをとりあげ、従来法と比較した。その結果、従来法では、分子内の構造すら大きく歪み、スタッキング構造をまったく再現できなかったのに対し、改良法では X 線結晶構造から得られている分子間スタッキング距離とよく一致した値を得た。その他、ベンゼンの二量体、ポルフィリン錯体としてテトラメチルポルフィリナトニッケル(II)、配位子部分に芳香環をふくむパラジウム錯体、cis-ビス(4,5-ジアザフルオレン-9-オンチオセミカルバゾナト)パラジウム(II)の力場計算を行い、本改良法がスタッキング構造を再現するのに極めて有用であることを実証した。本論文の内容、論文発表会、参考論文を総合的に審査した結果、本論文が博士学位論文に値するものと認定する。