

氏名	川 西 正 祐 かわにししょうすけ
学位の種類	薬学博士
学位記番号	薬博第107号
学位授与の日付	昭和48年9月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	薬学研究科製薬化学専攻
学位論文題目	Effect of Sulfur-coordination on Characteristics of Thio-β-diketone Metal chelates (チオ- β -ジケトン金属キレートの性質に対するいおう配位の効果)
	(主査)
論文調査委員	教授 田中久 教授 宇野豊三 教授 大崎健次

論文内容の要旨

いおうは、その空の 3d 軌道が $d\pi-d\pi$ 結合に利用されることから、金属イオンとの錯生成反応において、配位原子として酸素、窒素などにはみられない極めて興味ある多様な性質を示すことが期待されるので、いおうを配位原子とする金属キレートは、錯体化学的に重要であるばかりでなく、金属キレートの分析化学的应用や生体内での種々の金属イオンの挙動などに関連して重要で、特異な位置をしめている。したがって、配位原子としてのいおうの性質を詳細に調べることは、錯体化学ならびに、その周辺分野の研究にとって有意義なことと考えられる。しかしながら最近までいおうを配位原子とするキレート剤はその合成や精製の困難さのために酸素や窒素を配位原子とするキレート剤ほどに広く研究されていなかった。ところが近年新しいいおうを含むキレート剤が次々と合成され、その研究は急に活発になってきた。田中、横山らは多数の S-O 配位キレートを合成し、その性質を調べてきたが、その中でメルカプト- α 、 β -不飽和カルボニル化合物が非常に安定な金属キレートを生成することを見出した。そこで著者は配位原子としてのいおうの特徴を明らかにする目的で、現在キレート剤として広く研究されている β -ジケトンのチオ誘導体であるチオ- β -ジケトンを合成し、その金属キレートの性質を詳しく調べ、 β -ジケトンの場合と比較検討した。その結果、次に列挙するように、キレート環の擬芳香性へのいおうの効果を明らかにし、また配位原子置換反応と名付けるべき新しい反応を見出すなど、いくつかの知見をえた。

1) チオン酸エステルとメチルケトンとの縮合反応による新しい合成法により 4 種の β -ジケトンのチオ誘導体、すなわち、4-mercapto-3-penten-2-one (SAA) (monothioacetylacetone), 3-mercapto-1-phenyl-2-buten-1-one (SAB), 4-mercapto-4-phenyl-3-buten-2-one (SBA), 3-mercapto-1,3-diphenyl-2-propen-1-one (SBB) を合成し、その性質を検討した。またこれらのキレート剤から、Ni, Cu, Zn, Pd, Pb と結合比 1:2 の、Fe, Co, Rh と結合比 1:3 の、Pt と結合比 1:4 のキレートを単離し、各種スペクトルを検討した。

2) 典型的な六配位八面体型で安定な Co キレートをえらび、その擬芳香性を各種スペクトルにより検

討し、IR スペクトルにおける $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ の吸収帯の位置、NMR スペクトルにおけるメチルおよびメチンプロトンのケミカルシフトなどから β -ジケトン Co キレートの場合よりも擬芳香性が強く支持されることを見出した。

3) Co キレートについて、N-bromosuccinimide または、臭素でブrom化反応を試みた結果、SAA と SBA の Co キレート ($\text{Co}(\text{SAA})_3$, $\text{Co}(\text{SBA})_3$) はキレート環を保持したまま反応し、トリブrom体を生じ、これらのキレートの擬芳香性がさらに支持された。

4) $\text{Co}(\text{SAA})_3$ およびそのモノ、ジ、トリブromキレートについて、IR スペクトルおよび種々の溶媒中で NMR のスペクトルを測定した結果、これらは cis (facial) 異性体として存在し、各キレートリングは基本的に独立していることが明らかになった。また、 $\text{Co}(\text{SAA})_3$ のメチンプロトンのケミカルシフトと各溶媒の誘電関数との間に直線関係が認められた。さらにベンゼンやピリジンのような溶媒中では特異的な相互作用が推定された。

5) 酸性中で過剰の SAA と Pd イオンとの反応によって、ジチオアセチルアセトンの Pd キレート ($\text{Pd}(\text{SSAA})_2$) が生成することを見出した。また $\text{Pd}(\text{SAA})_2$ は硫化水素によっても $\text{Pd}(\text{SSAA})_2$ になることがわかった。これは新しい型の反応で“配位原子置換反応”と名付け、この反応の速度定数を求め、反応機構を検討した。ロジウムや白金イオンの場合にも同様の反応が起ったが、硫化水素による反応はみられなかった。水銀イオンとの反応では不安定な錯体が得られ、それが分子内で配位原子置換反応をおこしてポリマー錯体に変化することが推定された。なお、ジチオアセチルアセトンの Pd, Pt, Rh キレートにおいて、そのキレートリング上の π 電子系は非局在化していることが、IR, NMR, UV スペクトルにより明らかになった。

6) $\text{Pd}(\text{SAA})_2$ より $\text{Pd}(\text{SSAA})_2$ の生成反応を利用するスルフィドイオンの定量法を考案した。

7) モノチオ- β -ジケトンのジスルフィドと Pd イオンとの反応によりモノチオ- β -ジケトンの Pd キレートが生成することを見出し、その反応機構を検討した。白金イオン、ロジウムイオンおよび水銀イオンもモノチオジベンゾイルメタンのジスルフィドと反応して、パラジウムの場合と同様にキレートを生成した。

これらのキレートにみられる特徴的な性質や一連の反応は、これらの金属の b-character すなわち、 $d\pi-d\pi$ 結合の寄与によるいおうに対する強い親和性によるものと結論される。以上の研究により、配位原子としてのいおうの特徴の一端を明らかにすることができた。

論文審査の結果の要旨

金属錯体を生成する際の配位原子としては、酸素、窒素、いおうが一般的であるが、その中で配位原子としてのいおうの性質は従来系統的にくわしく研究されていなかった。しかしいおうは反応する金属の選択性、生成錯体の安定性などの点で他の配位原子にはみられない特徴的な性質を示し、また生体にとって必須な金属、あるいは微量でも極めて有害な金属の中にはいおうとの親和性が強く、多様な錯生成反応をおこす金属が多いので、配位原子としてのいおうの性質を詳しく調べることは意義あることと考えられる。著者はこれらの点に着目し、チオ- β -ジケトン類の金属キレートを素材として選び、配位原子としてのい

おうの特徴的な点を明らかにしようとした。チオ- β -ジケトン類を素材に選んだのは、対応する β -ジケトン類はキレート剤として、よく研究されているので、比較検討するのに好都合と考えられたからである。チオ- β -ジケトンの合成は従来種々の試みにも拘らず成功していなかった。著者は新らしく有利な合成法を見出し、多くの金属との反応性と生成キレートの性質を調べた。得られた多くの知見の中で、Co キレートの擬芳香性が対応する β -ジケトンキレートのそれより顕著であること、Pd, Rh, Hg, Pt などとのキレート生成反応において、これらの金属といおうとの強い親和性の結果、新らしく配位原子置換反応ともよぶべき反応がおこることなどは特に配位原子としてのいおうの特徴をはっきり示しており、これらの結果から複雑多彩な配位原子としてのいおうの性質の一端が明らかにされた。

本研究の結果は種々の系でのいおうを配位原子とする錯生成剤と金属との反応を考察する際の基礎的資料となると考えられる。

よって、本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認める。