

氏 名	米 谷 民 雄 まい たに たみ お
学 位 の 種 類	薬 学 博 士
学 位 記 番 号	薬 博 第 175 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 5 月 23 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	核磁気共鳴法によるピリジン塩基の付加したS-O配位金属錯体に関する研究

(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

硫黄原子は Pearson の酸一塩基の分類によれば、分極し易い soft base であり、空の 3 d 軌道を有し、種々の金属イオンとの間に $d\pi-d\pi$ 結合を作るので、含硫黄配位子はある種の金属イオンに対し高い親和性と選択性を示す。このため近年分析試薬としての応用、金属タンパクにおける金属の状態と機能、有毒金属の生体防禦および環境よりの除去など、多方面で金属—硫黄配位に関心が高まっている。

一方金属錯体の溶媒抽出における中性塩基の添加による著しい抽出率の増大は協同効果と呼ばれ、金属の抽出分離法に應用されており、この現象が付加錯体生成反応に基づくことが明らかにされ、その反応の化学量論や付加錯体の性質が広汎に研究されてきたが、チオ-β-ジケトンを含む付加錯体についてはほとんど研究されていない。また NMR における常磁性シフトの測定が、付加錯体における金属—配位子間の結合や立体化学の研究上有力な手段となることが知られ、多くの知見が報告されてきたが、チオ-β-ジケトンを含む錯体については、この面からの研究もほとんどなされていない。さらに近年の FT-NMR の進歩により、金属核種の NMR の測定が容易になり、環境汚染で問題となっている金属についても、 ^{113}Cd , ^{199}Hg , ^{207}Pb などを用いての研究が行なわれはじめており、これらの金属の錯体や金属含有タンパクの研究におけるこの方法の利用は、今後大いに期待されている。

上記のような背景を考慮し、著者は金属の分析に有用と考えられるチオ-β-ジケトン関連化合物について、従来ほとんど研究されていなかった β-チオケトエステル類をも含めて、それらの錯体の中で今までに塩基付加体が得られていなかった金属錯体を主として取り上げ、そのピリジン塩基付加錯体について、NMR 常磁性シフトおよび従来その例をみなかった ^{113}Cd -NMR によって、その性質を調べ、対応する酸素配位子の場合と比較検討した。その結果、以下に列挙する知見を得た。

(1) チオ-β-ジケトン関連物質である β-チオケトエステルの $\text{Ni}(\text{II})$ 錯体において、四配位平面正方形型母体錯体が六配位八面体型付加錯体になる過程で、五配位中間体が生成することを、NMR 常磁性シフトおよび近赤外部吸収スペクトルにより確認した。エステル誘導体は容易に付加錯体を形成するため、

塩基濃度が極めて低い場合にも五配位錯体を形成するものと考えられる。また常磁性シフトの測定結果をチオ-β-ジケトンのそれと比較することにより、エステル誘導体の特徴が明らかになった。

(2) 硫黄を含まない β-ケトエステルの Ni(II) 付加錯体において、相当する β-ジケトンの場合よりも、ピリジン塩基がはるかに強く Ni(II) イオンに結合していることが、温度可変 NMR の測定結果より明らかになった。このことは β-チオケトエステルと同様、β-ケトエステルも付加錯体を容易に形成し、それにより安定化することを示している。また常磁性シフトの測定結果を分子軌道法によるスピン密度の計算結果から解釈することにより、配位子から金属への不対電子の移動がシフトの原因であることが明らかとなった。

(3) 分析試薬として繁用されているテノイルトリフルオロアセトン (TTA) およびモノチオテノイルトリフルオロアセトン (STTA) の Mn(II) および Fe(II) のピリジン塩基付加錯体は、空気中においても容易に単離できることを見出した。その磁化率の測定結果から、ピリジン塩基を含む環境中では、金属は自動酸化を受けず、二価の状態で安定に存在することが明らかになった。また相当する Ni(II) 付加錯体をも含めて、遠赤外吸収スペクトルの測定を行ない、重水素化物を用いてほとんどの metalligand stretching band の帰属を行なったところ、その波数が Irving-Williams の序列に従うこと、また $\nu(\text{M-S})$ および $\nu(\text{C-S})$ の波数から、Fe(II) が強く硫黄原子と結合していることを見出した。この結合の強さには金属から硫黄への π back donation が大きく寄与していることが推定され、このことは Fe(II) 付加錯体についてのメスバウアースペクトルの測定結果から明らかになった。

(4) TTA および STTA の Mn(II), Fe(II) および Ni(II) 錯体のピリジン塩基付加錯体について、NMR の温度変化から、塩基が強く金属に配位していること、その結果 Ni(II) の場合には、室温において配位した塩基と溶媒としての塩基との間に速い交換反応が起っていないことが明らかになり、このことは付加錯体生成の容易さや安定性の原因となっていると考えられる。また常磁性シフトの測定結果をスピン密度計算を使って解釈することにより、シフトと金属の電子配置との相関を明らかにすることができた。

(5) ピリジン存在下で STTA と Mn(II) との反応を検討した結果、付加錯体生成反応を利用すれば、STTA を用いて Mn(II) の抽出分光光度定量ができることがわかった。

(6) β-ジケトンおよびチオ-β-ジケトンの Cd(II) 錯体を合成し、その ^{113}Cd -NMR をアセトン中およびピリジン塩基中で測定した結果、付加錯体形成による窒素の配位のためシグナルは低磁場に移ることがわかった。また TTA の場合と比較して STTA ではシグナルは大きく低磁場側に移動するが、その位置は同じ配位様式をもつ 2-メルカプトプロピオン酸におけるよりも、はるかに高磁場側であった。このことはチオ-β-ジケトンにおける非局在化した π 電子の存在によるものと解釈された。

上記の結果は、チオ-β-ジケトンである STTA およびチオ-β-ジケトン関連物質である β-チオケトエステルの金属錯体が、ピリジン塩基と特に強く結合し、安定な付加錯体を形成することを示しており、このことは協同効果を利用して金属の分離定量を行なう上に、有意義な資料となると考えられる。以上の研究により、チオ-β-ジケトンおよび関連化合物金属錯体の塩基付加体の性質を、核磁気共鳴法を主な手段として用い、明らかにすることができた。

論文審査の結果の要旨

本論文はチオ- β -ジケトンならびに関連化合物金属キレート塩基付加体について、主として核磁気共鳴法を用いて、金属-硫黄、金属-塩基配位の性質を基礎的に研究したものである。

チオ- β -ジケトンは硫黄を含むキレート化剤としてよく知られているが、その鉄(II)、マンガン(II)などの錯体は不安定なため得られていなかった。著者はこれらが塩基付加体としては安定に得られることを見出し、常磁性シフトの測定結果、および遠赤外吸収スペクトル、メスバウアースペクトルの測定結果から、金属から硫黄への π -バックドネーションにより、金属-硫黄間の配位が強いことを確めた。また関連化合物として、 β -チオケトエステルについてNi(II)キレートを用いて塩基付加体の常磁性シフトを測定し、中間体として五配位錯体を経て、六配位八面体型付加体が生成することを認めた。また温度可変NMRの測定結果から β -チオケトエステルおよび β -ケトエステルにおいては対応するチオ- β -ジケトン、 β -ジケトンNi(II)錯体の場合よりも容易に塩基付加体を生成することを確めた。また常磁性シフトの測定結果をスピン密度計算の結果を用い解釈することにより、シフトと金属の電子配置との相関を明らかにした。さらにチオテノイルトリフルオロアセトンを用いて塩基の協同効果によりMn(II)が効率よく抽出されることを見出した。チオ- β -ジケトン金属キレートとして従来ほとんど研究されていなかったカドミウムキレートについても、 ^{113}Cd -NMRの測定を行い、その特徴はチオ- β -ジケトンにおける非局在化した π 電子の存在によりよく説明されることを見出した。

金属-硫黄配位は生体内での必須、有害金属の存在状態、あるいは環境汚染物質としての重金属に関連して興味をもたれていることであり、また分析化学的にも重要な意義を有しているが、著者はよく知られている含硫黄キレート化剤を用いて、金属-硫黄配位に関し多くの新知見を得、一方このような研究に核磁気共鳴法が有用な手段であることを示しており、生物無機化学、分析化学などに対し、錯体化学の方面から基礎的に寄与するところがあると考えられる。

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。