

氏 名	Keo Vanthoeun
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4768号
学位授与の日付	平成25年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科 機能分子化学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	Preparation and properties of new transition-metal complexes with dithiocarbamates bearing carboxyl or pyridine groups (カルボキシルまたはピリジン基を有するジチオカルバマト類を含む新規金属錯体の合成と性質)
論文審査委員	准教授 鈴木 孝義 教授 喜多 雅一 教授 末石 芳巳

学位論文内容の要旨

A versatility of dithiocarbamato metal complexes has been studied; however, it is surprising that they have been found little study of supramolecular design. For the interest of supramolecular of dithiocarbamto metal complexes, this study focuses on new transition-metal complexes with *N, N*-dialkyldithiocarbamates bearing carboxyl or pyridine groups. This thesis is consisted of the following chapters.

- Chapter 1 describes briefly about the general introduction dithiocarbamate complexes, surface tension and inclusion complex formation.
- Chapter 2 studies on metal complexes with new dithiocarbamate bearing carboxyl groups. X-ray analysis of $\text{Ba}_3[\text{Co}(\text{Ac}_2\text{dtc})_3] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ confirms a well-organized and rigid network among carboxyl groups of the complex anions, barium cations, and water molecules. Thus, this dithiocarbamate with carboxyl groups can catch a certain cation by the large negative charges.
- Chapter 3 studies on metal complexes with new dithiocarbamate bearing pyridine groups. The X-ray crystallography revealed that coordination geometries are MS_6 (M = Fe and Co) octahedral structures and the dipicolyl groups do not coordinate. The complexes have been used as a starting material to prepare the polynuclear complexes.
- Chapter 4 studies on strong interaction of the $\text{Ac}_2\text{dtc}^{3-}$ complexes with DTAC which can effect on the inclusion compounds of DTAC into α -, β -, and γ -CDs by drawing DTAC from its inclusion compounds.
- Chapter 5 is a conclusion of this dissertation, describing the summary and main results of this research.

論文審査結果の要旨

Keo Vanthoeun は、学位論文の構成を説明したあと、まず、ジアセタトジチオカルバマト配位子が大きな負電荷を持つ錯体を形成可能な配位子として種々の金属錯体を合成した。バリウムイオンを効果的に取り込んで比較的溶解度の低い塩となることを明らかにし、その結晶構造を明らかにした。次に、多核化を可能とする架橋配位子として、2,2'- および 3,3'-ジピコリルジチオカルバマトを設計し、コバルト(III)、鉄(III)錯体を合成し、結晶構造解析も行った。また他の金属イオンと反応させ、種々の多核錯体を合成した。さらに陰イオン界面活性剤とシクロデキストリンの包接化合物に高い正電荷を持つ金属錯体イオンを加えると陰イオン界面活性剤の引き抜きが起こることを見だし、この引き抜きやすさが、シクロデキストリンの内径の大きさが大きいものほど引き抜きやすいことを見いだした。以上のように金属錯体の新たな機能についていくつか明らかにした。

以上の発表に対して審査会は以下のような口述試験を実施した。

1. 大きな負電荷を持つトリス（ジアセタトジチオカラバマト）コバルト(III)バリウムの結晶構造について
2. 上記錯体の活用について
3. 多核錯体の構造について
4. 包接化合物と金属錯体の相互作用について

Keo Vanthoeun は、これらの口述試験に適切に答え、博士（理学）にふさわしいと判定した。