

| | |
|--------------|--|
| Title | Stereoisomers of Cobalt(III) Complexes with the Bi-or Tridentate Ligands Containing a Thioether Donor Atom |
| Author(s) | Yamanari, Kazuaki |
| Citation | |
| Issue Date | |
| Text Version | ETD |
| URL | http://hdl.handle.net/11094/24444 |
| DOI | |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

| | |
|---------|---|
| 氏名・(本籍) | 山 成 数 明 |
| 学位の種類 | 理 学 博 士 |
| 学位記番号 | 第 3 7 1 8 号 |
| 学位授与の日付 | 昭和 51 年 9 月 29 日 |
| 学位授与の要件 | 理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当 |
| 学位論文題目 | チオエーテル配位原子を有する 2 座および 3 座配位子のコバルト(Ⅲ)錯体の立体異性体 |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 新村 陽一 (副査) 教授 池田 重良 教授 桑田 敬治 |

論 文 内 容 の 要 旨

チオエーテルを有する $[\text{Co}(\text{N})_2(\text{S})]$ 及び $[\text{Co}(\text{N})_2(\text{S})(\text{O})]$ タイプの一連の錯体を合成し、それらの吸収スペクトル (AB) の測定から、分光化学系列で 2 座配位子中のチオエーテルは $-\text{COO}^-$ に近く、又 3 座配位子中のチオエーテルは NH_3 と H_2O の中間に位置することがわかった。又 2 座配位子を含む $[\text{Coen}_2(\bar{ab})]^{n+}$ 型の錯体では、pmr, モデル的考察より配位不斉硫黄は一方の配置をとっていると考えられる。

直鎖状の 3 座配位子 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (acmsH), $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (acesH) を含む bis 型 Co(Ⅲ) 錯体では可能な 6 異性体中、各々 5 種・6 種のを得た。単離した各異性体の幾何構造は、AB, pmr, カラムクロマトの挙動に基づき帰属した。AB スペクトルについては、第 I 吸収帯領域は従来の半経験則に従うこと、又チオエーテルの電荷移動吸収帯は例外なく S-trans 構造のものが S-cis 構造のものより低エネルギー側にくることが明白となった。分割した各異性体の絶対配置は、類似の錯体の CD スペクトルの比較から帰属した。

L-methionine と acms, 又は aces の混合配位子錯体では、各々 7 種、8 種の異性体が存在することを確認した。これらの錯体では 6 種の幾何異性体が可能であるが、そのいずれにも、L-met 中の $-\text{SCH}_3$ の配向の違いによって更に 2 種の異性体が可能となる。AB, pmr による帰属の結果、trans(N)-, or cisciscis-I- $[\text{Co}(\text{L-met})(\text{acms})]^+$, cisciscis-I- or cisciscis-II- $[\text{Co}(\text{L-met})(\text{aces})]^+$ の 4 組の異性体が配位不斉硫黄に基づくジアステレオマーであることがわかった。acms と aces の対応する異性体は非常によく似た CD スペクトルを示し、S—O 部分の 5 員・6 員キレートの違いがあまり CD にきいていないように思われる。又、加成性を仮定して各ジアステレオマーの組から求めた L-

methionine中の配位不斉硫黄によるvicinal CDの寄与は、これまで知られている不斉炭素や窒素と異なり、第I吸収帯領域でも非常に大きいことがはじめてわかった。又、pmrによると-S-CH₃ (in Lmethionine) プロトン領域では、モデル的に余り差のない tr. tr. tr. をのぞく各異性体とも一本の鋭い peakを示しており、配位不斉硫黄は立体特異的に、特定の配向をとっているものと結論された。

論文の審査結果の要旨

従来、チオエーテルの硫黄原子は著しくソフトな金属イオン以外に対しては配位能力に乏しいと考えられて、コバルト(III)イオンとの錯体はほとんど研究されていなかった。山成君は、まずチオエーテル硫黄原子を有する種々の2座または3座配位子のCo(III)錯塩を多数合成し、3種の配位原子N, O, Sを種々の配置で含む多くの異性体を分離し、それらの幾何配置を吸収スペクトルおよびpmrなどから決定した。中でも2-アミノエチルカルボキシエチルスルフィドの(1-)イオン(これをacesと略記する)を配位したビス型錯体[Co(aces)₂]⁺および混合配位錯体[Co(aces)(L-met)]⁺(L-metはL-メチオニナト配位子を示す)について、可能な幾何異性体のすべて、すなわち各6種を単離し、その構造を帰属することに成功した。ビス型錯体の大部分は光学異性体を有するので、光学分割してCDスペクトルが測定され、絶対配置が推定された。最も重要な点は[Co(aces)(L-met)]⁺のtrans(N)およびcisciscis-I異性体のように、L-met配位子の配位硫黄原子の(R)配置および(S)配置のものが分離されたことであり、これらのCDスペクトルから、三角錐配位の配位不斉硫黄原子にもとづく錯体のCD(隣接効果)が非常に大きい強度をもつことが発見されたことである。なお、これら以外の錯体では多くの場合配位不斉硫黄の配置が錯体全体の配置により規制されていることの証拠が得られている。

以上のように本論文はチオエーテル配位子のコバルト(III)錯体の立体化学を一挙にかなりの程度まで推進したものであって、錯塩化学に寄与する所が多く、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。