The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Stereochemistry and Circular Dichroism of Cobalt(III) Complexes with Quadridentate Nitrilotriacetate Analogues
Author(s)	Koine, Norio
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27739
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【15】

氏名・(本籍)	小稲則夫（こいねのりお）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 4339 号
学位授与の日付	昭和53年6月13日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**ニトリロ三酢酸類似四座配位子のコバルト（Ⅲ）錯体の立体化学と円偏光二色性**
論文審査委員	(主査) 教授 新村 陽一
	教授 池田 重良　教授 京極 好正

論文内容の要旨

光学活性金属錯体の円偏光二色性（CD）スペクトルは，錯体の立体化学や電子状態などについて有益な情報を提供する。これまで配置効果（configurational effect）を持つ錯体についての研究は多いが，隣接効果（vicinal effect）のみを持つ錯体の研究は少なく，また錯体の型が限られている。そこで隣接効果のみを持つ新しい型のコバルト（Ⅲ）錯体について，錯体の立体化学および d→d 吸収帯領域におけるCDスペクトルの挙動に関して，新しい知見を得ることを目的として本研究を行なった。

1）trans（N）およびcis（N）-［Co(N-O_3)(am)］$^-$型の60余りの新錯体を合成した。ここでN-O_3は三脚型の四座配位子で，ニトリロ三酢酸（H_3nta），（R)-or（S)-アラニン-N,N-二酢酸((R)-or（S)-H_3alada)，((R, S)-or（S,S)-アラニン-N-イソプロピオン酸-N-酢酸（(R,S)-or(S,S)-H_3alaipa)，β-アラニン-N,N-酢酸（β-H_3alada）および（S)-アラニン-N-プロピオン酸-N-酢酸（(S)-H_3alapa）のイオンであり，amは二座配位の各種アミノ酸のイオンである。N-O_3のうちnta以外は異なった脚を持っているため，配位によっていくつかの幾何ないし光学異性体を生じる。これらの異性体を光学分割，分別結晶あるいはイオン交換クロマトグラフィーによって分離した。えられた異性体の構造を電子吸収およびPMRスペクトル，そして立体化学的な考察に基づいて帰属した。

2）本研究でえられた光学活性錯体のCDは隣接効果あるいは配列効果（arrangement effect）によって寄与される。配列効果はβ-aladaが非対称に配位した場合に生じるもので，新しい旋光性への要因と考えられるので，本論文で特に名付けた。［Co(N-O_3)(am)］$^-$錯体において，異なった二つの光学活性配位子に基づく隣接効果は分離することができ，それらの効果のCDスペクトルへの寄与

の間には加成性が成立する。さらに同じ関係が隣接効果と配列効果との間にも成立することが明らかになった。また上記のＣＤへの効果をさらに立入って，不斉炭素原子や不斉配位窒素原子に基づく狭義の隣接効果や配座効果（conformational effect）を考慮することによって，ＣＤスペクトルの挙動を考察した。

3）trans（N)-およびcis（N)—[Co(β-alada)(gly)]⁻錯体の各々において，2つの光学異性体は鏡像体である。それらの絶対配置を，相当した（S)-aladaおよび（S)-alapa錯体のＣＤスペクトルと比較することによって決定できた。さらにこれを基準にして，光学活性なamを含むβ-alada 錯体の絶対配置も決定できた。

4）[Co(N-O_3)(am)]⁻型錯体について，異性体の間の相対的安定性を調べた。その結果（S)-alada,（R, S)-および（S, S)-alaipa錯体において，安定性はメチル基が置換している“位置”と関連づけることができた。β-aladaおよび（S)-alapa錯体において，これらの配位子のキレート環に関して非対称に配位した方が，対称に配位した異性体より安定である。またすべての錯体において，trans（N）異性体がcis（N）異性体より安定である。以上のような安定性の挙動は配位子内あるいは配位子間の立体相互作用を考察することによって説明できた。

論文の審査結果の要旨

多座配位子を配位した金属錯体のｄ電子吸収帯領域におけるＣＤスペクトルについては，従来データはかなり集められているが，立体配置との関係についてはなお不明の点が多い。小稲君の論文は，ニトリロ三酢酸誘導体のイオンとα-またはβ-アミノ酸イオンを，それぞれ4座配位子，2座配位子として配位したCo（Ⅲ）錯体を約60種新に合成し，主として可視部吸収スペクトルとプロトンNMRスペクトルにより構造を決定し，これら錯体を材料としてＣＤスペクトルと立体配置との関係を追求し，併せて各錯体の絶対配置を推定したものである。これらの錯体は巧妙に設計されていて，錯体のキレート環上の種々異った位置に不斉炭素原子が導入されており，この不斉炭素原子に由来しｄ電子吸収帯領域に観測される隣接効果ＣＤの挙動が詳細に研究された。4座配位子の非等価なカルボキシラト三脚の配置に基因する“arrangement”効果ＣＤと隣接効果ＣＤの間には加成性があり，また隣接効果どうしの間でも，2個の不斉炭素原子が直結している場合を除いて，加成性が十分成立することが見出された。なお，これら錯体の異性体の相対的安定性に関して(1)アミノ配位子をtrans に有する錯体はcisより安定，(2)“arrangement”に関する異性ではunsym型の方がsym型より安定，(3)4座配位子キレート環上のメチル基についてはeq（in plane）>out of plane>ax（in plane）であることが結論されている。

以上のように本論文は金属キレート錯体の立体化学に貢献する所が大であって，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。