



Title	光学活性アミノ酸を含むCu（II）およびCo（III）錯体の円偏光二色性
Author(s)	安井，隆次
Citation	大阪大学，1966，博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29087
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【 7 】

氏名・(本籍)	安井隆次 やす い たか じ
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 1056 号
学位授与の日付	昭和 41 年 12 月 17 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	光学活性アミノ酸を含む Cu(II) および Co(III) 錯体の円偏光二色性
論文審査委員	(主査) 教授 新村 陽一 (副査) 教授 伊勢村寿三 教授 金子 武夫 教授 宮沢 辰雄

論 文 内 容 の 要 旨

光学活性なアミノ酸は単座およびキレート配位子として遷移金属イオンに作用し、種々な構造をもつ錯体を与えるばかりでなく、その錯体は可視部の d 電子吸収帯付近でコットン効果を示すなど錯体の立体化学の研究および d 電子吸収帯と旋光能との関係の研究に適している。

本論はこうした研究を行なう目的から各種の光学活性アミノ酸を含む Cu(II) 錯体および Co(III) 錯体について吸収スペクトル、旋光分散 (RD)、およびこれらと密接な関係にある円偏光二色性 (CD) を測定し考察した。

1) Cu(II) 錯体は近赤外部から可視部にかけて広い d 吸収帯を示すので、これに含まれる成分吸収帯を帰属するのが困難な場合が多い。[Cu(L-am)₂] (L-am=L-amino acid anion) 錯体もやはり広い吸収帯を示すが、CD スペクトルは明らかに 4 つの CD 帯を示す。これらの CD 帯は C₂ 対称をもつ d^9 錯体に推定される成分吸収帯とよく対応する。[Cu(L-am)₂] 錯体におけるアミノ酸の L-配置は CD 成分の符号を決定する。

不斉炭素原子を 2 個もつ [Cu(L-am)₂] 錯体では α -不斉炭素原子から中心金属イオンへの隣接効果は β -不斉炭素原子からのそれよりもはるかに大きいことが示された。

L-proline および L-hydroxyproline の Cu(II) 錯体の CD 挙動から、これらのアミノ酸が Cu(II) にキレートとして配位することにより pyrrolidine ring の窒素原子が不斉原子となることが示された。

2) [Co(L-prol)₃] および [Co(L-hydropol)₃] が新しい合成法により光学分割を行なうことなしに分子不斉な構造をもつ錯体として単離された。測定された CD, RD、および吸収スペクトルの結果から、錯体の絶対配置は fac-*A* (fac=facial) であることが明らかとなった。可能な 4 種の絶対配置、fac-*A*, fac-*A*, mer-*A*, mer-*A* (mer=meridional) のうち fac-*A* 配置のものがもっとも安定な形として単離され

たのは、これらの L-アミノ酸が Co(III) に 3 個キレートで配位されたときに示す著しい立体特異性にもとづくものであると結論された。

3) 配位している L-アミノ酸の不斉炭素原子から中心 Co(III) への隣接効果を詳しく調べるために次の 4 型の錯体を合成した。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{L-amH})]\text{X}_3$, $\text{cis-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{L-amH})_2]\text{X}_3$, $[\text{Co}(\text{L-am})(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$, $\text{trans-}[\text{Co en}_2(\text{L-amH})_2]\text{X}_3$. これらの大部分は錯体の対称から推定される成分吸収帯に対応する 2~3 個の CD 帯を示したが、L-アミノ酸がキレート配位した錯体のうちには必ずしも予想と一致した数の CD 帯を示さないものもある。この原因として錯体内配位子間相互作用が考えられる。

$[\text{Cu}(\text{L-am})_2]$ 錯体でも見られたように Co(III) 錯体においてもアミノ酸の L-配置が CD 成分の符号を決定した。

$d \rightarrow d$ 電子転移とコットン効果との関係を詳細に考察するために新しい型の $\text{trans-}[\text{Co en}_2(\text{L-amH})_2]\text{X}_3$ 錯体の実測 CD および RD を解析し, rotatory parameter および rotatory strength を定量的に求めた。RD の解析は実測された CD データにもとづいて行ない、その結果から CD と RD に関する Moscowitz の式の正しいことが立証された。

論文の審査結果の要旨

金属錯体の円偏光二色性は、錯体の立体化学や電子状態に関して有力な情報を与えるものと考えられるが、現在までのところ光学活性錯体の種類にかなり制限があるために、未解決の問題が多い。

安井隆次君の論文は、光学活性な α -アミノ酸を配位子として用いることによって、光学活性錯体を多数合成し、円偏光二色性と旋光分散、電子スペクトル、錯体の立体構造などの関係を研究したものである。見出された事実および結論を要約すると

1. $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{am}^*)_2]$ (am^* は種々の光学活性 α -アミノ酸の陰イオンを示す) の d 電子吸収帯の 4 つの成分が円偏光二色性から明らかにされるとともに、その円偏光二色性成分の符号を配位子 am^* の絶対配置の決定に利用できることが示された。

2. プロリンおよびヒドロキシプロリンは上の規則性の例外となるが、このことから、このようなアミノ酸が銅イオンに配位されるときにはピロリジン環の窒素原子が立体特異的に不斉配位原子となることが結論された。このことは、3 価コバルトの錯体 $[\text{Co}(\text{L-prolinate})_3]$ などでも同様であるが、Co 錯体の場合にはさらに錯体内の 3 つの配位子の相対的配置にも著しい立体特異性の働いていることが示された。

3. 配位子中の不斉原子から中心金属への隣接効果を詳しく調べるために、光学活性アミノ酸が酸素原子のみで単座配位子として配位された Co(III) 錯体を合成し、これらの円偏光二色性および旋光分散を測定し、解析した。合成された錯塩の中には、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{am}^*\text{H})]\text{X}_3$, $\text{cis-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{am}^*\text{H})_2]\text{X}_3$, $\text{trans-}[\text{Co en}_2(\text{am}^*\text{H})_2]\text{X}_3$ などのような新しい型の錯塩が多数含まれている。アミノ酸を単座配位子として配位した錯体における隣接効果は、アミノ酸を二座配位子として配位した錯体における隣接効果よりも著しく小さいことが示された。またアミノ酸の α 不斉炭素原子に比較して、 β お

よび r 不斉炭素原子から中心金属への隣接効果はずっと小さいことが判明した。

以上安井君の研究は、円偏光二色性の配位立体化学への応用面を開拓するとともに、多くの新錯体の合成にも成功したものであって、配位化合物の化学に寄与する所が大きい。したがって、この論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。