OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	シッフ塩基金属錯体における縮合キレート環の相対安定度
Author(s)	中尾, 安男
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30533
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

【21】

氏名・(本籍)	中尾安男
学位の種類	工学博士
学位記番号	第2378号
学位授与の日付	昭和46年9月10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	**シッフ塩基金属錯体における縮合キレート環の相対安定度**
論文審査委員	(主査) 教授 中原昭次 (副査) 教授 守谷一郎 教授 中崎昌雄 教授 大塚斉之助 教授 山田祥一郎

論文内容の要旨

金属キレートの安定度、とくに多座配位子を含む縮合キレート環の構造と安定度に関する知識は、金属キレートのかたちを経て進行する有機反応や、生体高分子内における金属イオンの存在様式およびその役割を考察する場合に極めて重要と思われる。

本研究はこのような観点にたって、各種シッフ塩基の銅(11)およびニッケル(11)錯体50余種(そのうち37種は新化合物)を合成し、それらの性質を調べたものである。

1)これらの金属錯体において、縮合キレート環を構成する個々のキレート環の大きさとキレート全体としての相対安定度についての関係はつぎのように要約できる。すなわち縮合キレート環の安定度はそれらが単独のキレート環のときに期待される安定度の単なる総和だけで論ずることはできない。ある1つのキレート環に生じた歪みは縮合キレート環系全体に拡がるものである。そのため1つのキレート環内の歪みはあるときは同じ縮合キレート環内の他のキレート環の歪みで弱められたり、逆にますます強められたりする。このようにして結果的に縮合環系全体として歪みが小さければ比較的安定な縮合環キレートとなり、逆に歪みが大きくなると不安定な縮合環キレートとなる。

2)種々のアルデヒドおよびケトンシッフ塩基の銅(11)キレートにおいて立体障害などの特別な事情がない限り、一般にケトンシッフ塩基錯体は対応するアルデヒドシッフ塩基錯体よりも安定である。

3)アミノ酸またはジペプチドとカルボニル化合物とのシッフ塩基の銅(11)キレートの生成を経て進行するアミノ基転移反応は、アゾメチン結合を介して立体的に歪みの多い5−5*縮合キレート環系などにおいて起こりやすい。

4)アミノ酸またはジペプチドを含むアルデヒドシッフ塩基銅(11)錯体の合成や結晶として単離する場合の難易は、その縮合キレート環系の骨格構造と同時にアミノ基転移が起こるか否かを考慮することにより、より正確な予想を立てることが可能となる。

注）＊：2つの5員環が縮合していることを示す。

論文の審査結果の要旨

金属イオンが数個の配位性官能基をもつ有機化合物を配位して金属キレートをつくる場合には、いくつかのキレート環が連結していわゆる縮合キレート環構造の金属錯体となるものである。本研究はこの縮合キレート環の構造における微妙な差異が錯体全体としての安定度におよぼす影響について綿密に、系統的に調べたものである。対象として用いられた有機配位子はカルボニル基をもつ各種アルデヒドおよびケトン類とアミノ基をもつ各種アミン、アミノ酸およびペプチドから誘導されるシッフ塩基であり、またそれらを配位する金属イオンはCu（Ⅱ）およびNi（Ⅱ）にしぼられている。上述の様な金属キレートを50種余りを合成し、それらの構造と安定度との関係をしらべた結果、極めて意義深い経験則が誘導されている。1）縮合環構造をもつ錯体の安定度はそれを構成する個々のキレート環の安定度の総和から予想されるものでなく、縮合環全体としての歪みの大小によって決定される。2）同じ骨格構造をもつ縮合環キレートでは、ケトンシッフ塩基は常にアルデヒドシッフ塩基キレートより安定である。

3）アミノ酸、ジペプチドとカルボニル化合物とのシッフ塩基の金属キレートの生成を経て進行するアミノ基転移反応は縮合キレート環が歪み大で不安定な場合に起こりやすい。この様な結論とならんで37種の新化合物を合成し、構造をきめている。金属の関与する有機反応、生体高分子内の金属イオンの存在様式を考察する場合、本研究結果の寄与貢献するところは頗る大であると確信するものである。