



Title	配位不斉窒素原子を有するコバルト（Ⅲ）錯体の研究
Author(s)	岡本, 健一
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31111
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、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >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

氏名・(本籍)	おかもとけんいち
学位の種類	岡本健一
学位記番号	理学博士
学位授与の日付	第 2950 号
学位授与の要件	昭和48年12月15日
学位論文題目	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
論文審査委員	学位論文題目 配位不斉窒素原子を有するコバルト(Ⅲ)錯体の研究
	(主査) 教授 新村 陽一
	(副査) 教授 宮沢 辰雄 教授 音在 清輝
	教授 池田 重良

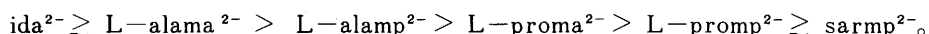
論文内容の要旨

不斉炭素原子を有する直鎖状のO、N、O型三座配位子であるイミノニカルボン酸は、金属イオンに配位したとき、その窒素原子が不斉配置(R又はS)となり、配位不斉窒素原子のCDスペクトルへの寄与(隣接効果)を研究する上で適している。また、このような配位子が金属イオンに配位する様式には、mer型とfac型の二種が可能であるが、今までに研究された例は、イミノ二酢酸(idaH₂)とメチルイミノ二酢酸(midaH₂)のように、不斉炭素原子を含まない配位子の錯体に限られ、しかも主としてfac型のみが報告されている。そこで、本研究では不斉炭素原子を有するO、N、O型三座配位子のつくるコバルト(Ⅲ)錯体の立体化学について、合成と異性体の分離、ならびにCDスペクトルの観点から研究する。

1) 直鎖状O、N、O-三座配位子として、L-アラニン-N-モノ酢酸(L-alamaH₂)、L-プロリン-N-モノ酢酸(L-promaH₂)、L-アラニン-N-モノプロピオン酸(L-alampH₂)、L-プロリン-N-モノプロピオン酸(L-prompH₂)、サルコシン-N-モノプロピオン酸(sarmpH₂)を合成し、それらを配位した約20種の新しいコバルト(Ⅲ)錯体を合成した。得られた錯体は、イオン交換カラムクロマトグラフ法によってそれぞれの幾何異性体またはジアステレオマーに分離された。錯体の構造と絶対配置は、それらの可視部吸収、IR、pmr、CDスペクトルの考察から決定された。

一つの配位不斉窒素原子のみを有するcis(O)-[Co(sarmp)(NH₃)₃]⁺錯体については、それを光学分割し、CDスペクトルの考察から絶対配置を決定した。

2) スピン許容d-d遷移の第一吸収帯領域の考察から、この研究に用いられた直鎖状O、N、O-三座配位子に関して、Dq値の順序は、つぎのとうりである。



3) ida²⁻、L-alama²⁻、L-proma²⁻配位子の[Co(ligand)₂]型あるいは[Co(ligand)(ligand')]

型の錯体においては、fac 型のみが得られた。 $[\text{Co}(\text{ligand})(\text{NH}_3)_3]^+$ 錯体では、O、N、O- 三座配位子が fac 型配位した。cis(O) 構造のみが得られた。 $[\text{Co}(\text{ligand})(\text{dien})]^+$ 錯体では、fac 型配位が優勢であった。以上の実験事実から、この種の直鎖状配位子が配位により 2 つの 5 員キレート環を形成する場合には、mer 型配位より fac 型配位を優先的に選択する傾向があると結論される。

4) $[\text{Co}(\text{L-promp})(\text{NH}_3)_3]^+$ と $[\text{Co}(\text{sarmp})(\text{NH}_3)_3]^+$ 錯体において、得られた異性体の大部分は、fac 型配位の cis(O) 構造のものであり、mer 型配位の trans(O) 構造のものは少量であった。一方、 $[\text{Co}(\text{L-alamp})(\text{NH}_3)_3]^+$ 錯体では、逆に 2 つの cis(O) 錯体よりも trans(O) 錯体の方が多く得られた。また、L-promp²⁻ 配位子をもつ $[\text{Co}(\text{ligand})_2]$ 型あるいは $[\text{Co}(\text{ligand})(\text{ligand}')]]$ 型錯体では、fac 型配位のもののみが得られ、L-alamp²⁻ 配位子の $[\text{Co}(\text{ligand})_2]$ 錯体では逆に、mer 型配位のもののみが得られた。以上の事実から 5 員キレート環と 6 員キレート環のそれぞれを一つづつつくる O、N、O- 三座配位子は、fac 型配位と mer 型配位の両方が可能であり、どちらを取り易いかは、配位窒素原子回りの環境によると考えられる。

5) 配位不斉窒素原子の CD スペクトルへの寄与 (隣接効果) は、配置効果や、配位子内の不斉炭素原子にもとづく隣接効果などの CD 寄与から分離することができ、また種々の効果の CD 寄与の間には、加成性が成立することが明らかになった。

6) 分離された各効果の CD スペクトルへの寄与の強度関係はつぎの通りである。

配置効果 > 配位不斉窒素原子にもとづく隣接効果 > 配位子内の不斉炭素原子にもとづく隣接効果。

論文の審査結果の要旨

岡本君の論文はコバルト (III) 錯体における配位窒素原子が不斉原子となっているものを取りあげ多数の新錯体を合成し、それらの異性体を分離し、可視紫外吸収スペクトル、円偏光二色性 (CD) スペクトルなどの測定から立体構造を決定し、配位不斉窒素原子が中心金属の d-d 遷移吸収帯領域の CD スペクトルに及ぼす影響を論じたものである。配位子として選ばれたものは主として不斉炭素原子を 1 個有するイミノニカルボン酸のイオンであり、コバルト (III) イオンへの配位様式には mer 配位と fac 配位の両方があり、また大ていの場合、窒素原子は不斉原子となる。これら錯体においては、mer と fac にもとづく幾何異性、いくつかのキレート環の相互配置にもとづく Δ と Λ の光学異性、不斉炭素原子と不斉窒素原子の存在、などがからみ合って多くのジアステレオ異性体ないし幾何異性体を生ずるが、それらはイオン交換カラムクロマトグラフィーによって分離された。たとえば L-アラニン-N-酢酸の錯体 $[\text{Co}\{\text{O}_2\text{CCH}_2\text{NHCH}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2\}_2]^-$ では trans(N) 型に 2 種、cis(N) 型に 4 種、計 6 種の異性体が分離されている。L-プロリン-N-酢酸、L-プロリン-N-プロピオン酸などの場合には立体特異的に限られたジアステレオ異性体のみが生成することに着目し、これら異性体を基準として CD スペクトルの比較から各錯体の絶対配置が決定された。1 つの配位不斉窒素原子のみを有する錯体としては cis(O)- $[\text{Co}\{\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CO}_2\}(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ が光学分割され、その (+)₄₄₆ 体が窒素原子に関し (R) 配置であることが確定されている。配位不斉原子の CD スペクトルへの寄

与（隣接効果）は、配置効果や配位子内の不斉炭素原子からの隣接効果などのCD寄与から分離することができて、これらの効果のCD曲線に対する寄与の間には加成性の成立していることが明らかにされた。

以上、本論文は新しい錯体を多数合成するとともに、従来ほとんど不明のまゝ残されていた配位不斉原子のCD隣接効果を明らかにしたものであって、錯体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な価値があるものと認められる。