



|              |  |
|--------------|--|
| Title        | ヘキソール型四核コバルト（Ⅲ）錯体の円偏光二色性と立体化学  |
| Author(s)    | 工藤, 富雄   |
| Citation     | 大阪大学, 1979, 博士論文   |
| Version Type |  |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/32638">https://hdl.handle.net/11094/32638</a>  |
| 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</a> 大阪大学の博士論文について |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

|         |   |            |
|---------|---|------------|
| 氏名・(本籍) | 工藤                                      | 富雄         |
| 学位の種類   | 理学                                      | 博士         |
| 学位記番号   | 第                                       | 4767号      |
| 学位授与の日付 | 昭和                                      | 54年12月19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  | ヘキソール型四核コバルト(Ⅲ)錯体の円偏光二色性と立体化学           |            |
| 論文審査委員  | (主査) 教授 新村 陽一<br>(副査) 教授 池田 重良 教授 音在 清輝 |            |

### 論文内容の要旨

$[\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{en})_2]^{6+}$ (en hexol)の理論的に可能な8異性体総てをSP Sephadexカラムクロマトグラフィーを用いて初めて分離した。en hexolの8異性体の立体化学を $[\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{6+}$ ( $\text{NH}_3$  hexol)の2光学異性体との比較に基づいて吸収及びCDスペクトルによって研究した。R-pn hexolの6異性体, R, R-chxn hexolの4異性体, meso-2,3-bn hexolの8異性体総てを初めて合成分離した。tn hexol, meso-2,4-ptn hexolを合成した。

$\text{NH}_3$  hexolの光学異性体の絶対配置はCDスペクトルへの $\text{SeO}_3^{2-}$ のイオン対効果に基づいて決定した。即ち,  $16400\text{cm}^{-1}$ (Ea成分)に(+)CDを示す異性体をA, (-)CDを示す異性体を△に帰属した。en hexolは, CDスペクトル及び酸性溶液中で各異性体を分解して生じる単核錯体の特徴から8異性体の絶対配置を帰属した。他のdiamine hexolは, 主にen hexolの各異性体とのCDスペクトルの比較及び隣接効果に基づいて絶対配置を帰属した。

イオン対効果によるCDスペクトルの変化はイオン対効果によって立体特異的に生じる不斉酸素原子の隣接効果に基づく。不斉酸素原子の重要性を $\text{NH}_3$  hexolの各種溶液中での変旋光に基づいて議論した。

en hexolのd-d遷移領域のCDスペクトルはキラルな $\text{CoO}_6$ 及び $\text{CoN}_4\text{O}_2$ 部分の両配置効果に分離出来る。 $\text{CoO}_6$ 部分の配置効果は所謂ring-pairing法を応用了した3組の $\text{CoN}_4\text{O}_2$ 部分からの寄与の和として表わされる。R-pn又はR, R-chxn hexolの配置効果CDが対応するen hexol異性体のそれに等しいとして計算した隣接効果CDは2種類のCDパターンを示した。これはジアミンキレートのC-C結合軸の配向によるlelとobに基づく隣接効果である。従来, このlelとobの隣接効果の差は全く考慮されて

いなかった。lelとobの両隣接効果CDを用いて構造の帰属が不確かなR, R-chxn hexolのC-4異性体の帰属を行い、変旋光に基づく推定と一致する結果を得た。

隣接効果は配座効果と不斉炭素に基づく効果の和として表わされ、一般に光学活性ジアミンの隣接効果は配座効果が主であり、不斉炭素に基づく効果は無視し得るとされている。R, R-chxnの隣接効果CD強度はR-pnのそれの約2倍を示し、不斉炭素数に比例する。それ故、hexol塩の隣接効果CDは不斉炭素に基づく効果が主であり、配座効果は殆ど寄与しない珍しい例である。

(R)-diamine hexol各異性体のd-d遷移領域の実測CDスペクトルはCoO<sub>6</sub>及びCoN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>部分の両配置効果CDとlel及びobの両隣接効果CDの和でもって完全に解析出来る。

### 論文の審査結果の要旨

ヘキソール塩[Co{(OH)<sub>2</sub>Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}<sub>3</sub>]X<sub>6</sub>は最も基本的な多核錯塩の一つであり、Δ体とΛ体の光学異性体がある。このNH<sub>3</sub>をエチレンジアミン(enと略す)で置換した[Co{(OH)<sub>2</sub>Co(en)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>]X<sub>6</sub>においては、周辺のCo錯基にも光学異性を生ずるので、Δ(ΔΔΔ), Δ(ΔΔΛ), Δ(ΔΛΛ), Δ(ΛΛΛ), Λ(ΔΔΔ), Λ(ΔΔΛ), Λ(ΔΛΛ), Λ(ΛΛΛ)の都合8種の異性体がある。これまでの諸外国における研究ではこの8種の合成・分離・光学分割は成功していなかった。工藤君はSP-セファデックスによるカラムクロマトグラフィーにより、この8種の分離・光学分割に成功し、またenの代りに(R)-プロピレンジアミン(R-pn), (R,R)-trans-1,2-シクロヘキサンジアミン(R,R-chxn)等を配位したヘキソール型錯体について多くの異性体を単離した。

ついでCD(円偏光二色性)スペクトルのイオン対効果ならびに酸性分解生成物(单核錯体)の同定から、これら異性体につき幾何構造ならびに絶対配置が決定された。R-pnとR, R-chxnのヘキソール異性体のCDスペクトルから、これら(R)-ジアミンに基づく隣接効果曲線が分離されたが、その結果ジアミンのいわゆるob配置とlel配置が全く異った隣接効果を与えることが結論された。これは従来CDの考察においてほとんど無視されて来たob, lel問題の再検討をせまる重要な知見である。

以上、本研究はヘキソール塩の可能な異性体全部(NH<sub>3</sub>およびenヘキソール)をはじめて分離することにより、その立体化学を確立したものであって、多核錯体の化学に寄与する所が大きく、理学博士の学位論文として充分の価値あるものと認められる。