OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ピリジン誘導体を配位したクロム（III）錯体の研究
Author(s)	山本, 幸弘
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32721
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

【12】

氏名・(本籍)	山本幸弘
学位の種類	理学博士
学位記番号	第5194号
学位授与の日付	昭和56年3月25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	ピリジン誘導体を配位したクロム(Ⅲ)錯体の研究
論文審査委員	(主査) 教授 新村 陽一 (副査) 教授 池田 重良 教授 河合 七雄

論文内容の要旨

π電子系をもつ配位子が2個あるいは3個金属イオンに配位し，キラルな配置をとるとき，CD(円偏光二色性)スペクトルにおいて，そのπ電子系の吸収帯領域で励起子カップリングが生じ(+, −)または(−, +)の分散パターンを示し，錯体の絶体配置と深く関係する事が知られている。ピリジンのようなπ電子系においても，^1L_b吸収帯でそのようなカップリングが予想されるが，これまでの所，その取り扱いは満足できるものではない。ピリジン誘導体が配位した時，ピリジン面内で2回軸に垂直に遷移モーメントがあり，ピリジン環を含むキレート環が平面でないために，錯体の絶対配置だけでなくピリジン環を含むキレート環のコンホメーションにもカップリングによるCDパターンが依存することが予想される。

そこで，ピリジン誘導体picpn(=*N*, *N*′-bis(2-pyridylmethyl)propylenediamine), pma(=(2-pyridyl)methylamine), 及びpea(=(2-pyridyl)ethylamine)を用い，クロム(Ⅲ)錯体を合成し，構造の帰属を行った後，その励起子カップリングについて検討した。さらに分光学的性質及び置換基のついた四座配位子による立体化学的性質について検討した。

(1) 四座配位子として*S*-picpn(=(*S*)-*N*, *N*′-bis-(2-pyridylmethyl)propylenediamine)を用いてジハロゲノクロム(Ⅲ)錯体を合成した。構造決定のため類似のコバルト(Ⅲ)錯体を合成し，クロム(Ⅲ)錯体の構造を決めた。それより次の事が判った。これまでシス-βとされていた$(+)^{CD}_{600}$-$[CoCl_2(S\text{-picpn})]^+$は*Δ*-シス-αと帰属された。シス-α-$[CrX_2(S\text{-picpn})]^+$(X=Cl, Br)に対し，*Δ*, *Λ*のジアステレオメリックペアが合成された。*Λ*体は二級窒素原子よりエカトリアル方向にのびるキレート環をもち，直鎖状四座配位子の錯体において初めての珍しい例である。*Δ*-シス-α-$[CrCl_2(S$-

picpn)]ClのX線構造解析により，ＣＤからの帰属が確証された。

(2) (1)のX線解析データよりピリジン吸収帯の励起子分裂を検討した。ジフルオロ錯体は簡単な励起子理論による予想と一致し，ジクロロ，ジブロモ錯体では観測データが逆であった。吸収スペクトルではジクロロ錯体でピリジン吸収帯に電荷移動吸収帯（ＣＴ）があまりかぶさっていない。ＭＣＤ（磁気円偏光二色性）スペクトルではジフルオロ錯体ではその領域でピリジンのみと類似のバンドを示すが，ジクロロ錯体ではＣＴが重なっていた。ジブロモ錯体では吸収スペクトルによりＣＴの重なりは明白である。ピリジンの励起子カップリングは他のバンド（ＣＴ）と重なりが小さいときに，理論の予想と一致した。

錯体の吸収スペクトルでピリジンの ^1L_b 吸収帯より低エネルギー側に弱い吸収帯が現われＣＤは微弱で，ＭＣＤで（—，＋）の一定のパターンを示す。これはピリジンの $\pi \rightarrow \pi^*$ スピン禁制帯と帰属した。

(3) (1)で *S*-picpn を用い，シス-α構造で Δ, Λ の対が生成したが，中央キレート環にメチル基二個の *SS*-picbn(=(2*S*, 3*S*)-*N*, *N*′-bis(2-pyridylmethyl)-2, 3-butanediamine)，及びリングで結んだ *SS*-picchxn(=(1*S*, 2*S*)-*N*, *N*′-bis(2-pyridylmethyl)-1, 2-cyclohexanediamine) を用い，ジクロロ及びジ-μ-ヒドロキソ錯体を合成し，置換基により，二つのジアステレオマーのうち，両方が生成するかどうか立体選択性の有無を調べた。*SS*-picbn, *SS*-picchxnは珍しいタイプである単核のΛ体，二核の$\Lambda\Lambda$体のみ生成し，*S*-picpnでも二核錯体で$\Lambda\Lambda$体のみ生成した。これらの生成は，中央の置換基と，端にのびるキレート環との間の立体障害を考慮して，説明された。

論文の審査結果の要旨

４座配位子のつくる金属錯体の立体化学の研究はコバルト（Ⅲ）錯体に集中していて，他の金属の場合の知見は多くない。クロム（Ⅲ）は光学的電気陰性度がコバルト（Ⅲ）より低く，特に近紫外領域におけるスペクトルから立体化学を解明できる可能性が高い。山本君の研究はこの点に着目して，ピリジン環を含む４座配位子のクロム（Ⅲ）錯体の立体化学を，ピリジン環の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移と関連させて研究したものである。その結果，このスペクトル領域に他種の吸収帯が重ならないかぎり，円偏光二色性から錯体の絶対配置が正しく推定されることが判った。多数のクロム（Ⅲ）錯体が合成されたが，そのうち（1*S*, 2*S*)-*N*, *N*′-bis-(2-pyridylmethyl)-1, 2-cyclohexanediamineのcis-α型錯体は，その絶対配置が４座配位子に関する従来の常識から予想されるΔ型ではなく，Λ型であることが判った。このことはX線結晶構造解析からも支持された。対応する(*S*)-*N*, *N*′-bis(2-pyridylmethyl)propylenediamineのcis-α型錯体ではΔ, Λの両型が合成されたが，このタイプのジアステレオマーは従来例を見なかった珍しいものである。

以上，山本君の論文はクロム（Ⅲ）錯体のスペクトル的挙動を巧みに利用して，錯体の立体化学に新風を吹き込んだものであって，錯体化学に寄与する所があり，理学博士の学位論文として充分価値あるものと認められる。