



Title	8-アミノ-3, 6-ジアザオクタン酸イオン配位子を含むコバルト(III)錯体の立体化学
Author(s)	渡部, 清勝
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/32834">https://hdl.handle.net/11094/32834</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)	渡 部 清 勝
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 5122 号
学位授与の日付	昭和 55 年 12 月 19 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	、8-アミノ-3,6-ジアザオクタン酸イオン配位子を含むコバルト (Ⅲ) 錯体の立体化学
論文審査委員	(主査) 教 授 新村 陽一 (副査) 教 授 音在 清輝 教 授 池田 重良 教 授 加藤 俊二

### 論 文 内 容 の 要 旨

直鎖状四座配位子の典型であるトリエチレンテトラミン( $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ : trien)はABBA型であって、Co(Ⅲ)への配位様式としては、 $\alpha$ ,  $\beta$ 及びtransの3種類が可能である。これまで、多数のtrien-Co(Ⅲ)錯体の研究がなされ、ほぼその立体化学は確立されている。同じABBA型直鎖状四座配位子、エチレンジアミン-N,N'-二酢酸イオン( $-\text{OOCCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{COO}^-$ : edda)を含むCo(Ⅲ)錯体については、trans配位様式を除く $\alpha$ ,  $\beta$ 配位様式をもった異性体が見出され、かなりの立体化学的知見が得られている。

しかるに、ABCD型直鎖状四座配位子の代表である、8-アミノ-3,6-ジアザオクタン酸イオン( $-\text{OOCCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ : adao)を含むCo(Ⅲ)錯体の研究はきわめて少ない。現在迄のところ、 $\alpha$ ,  $\beta$ -mer(N),  $\beta$ -fac(N)及びtransの可能な4種類の配位様式のうち、 $\beta$ -mer(N)配位様式をもった異性体しか見出されていない。しかも、 $\beta$ -mer(N)の場合においても、adaoの二級アミン(sec-N(adao))の配置までをも考慮した研究は見あたらない。そこで、adao-Co(Ⅲ)錯体の立体化学を確立するためには、合成と異性体の分離を行い、それらの構造帰属を、可視紫外吸収、IR, PMRスペクトル等を用いて行う。また、すべてのadao-Co(Ⅲ)錯体が光学活性体に分割可能であるにもかかわらず、これ迄光学活性体は得られていない。それ故、光学活性adao-Co(Ⅲ)錯体の構造と円偏光二色性(CD)スペクトルとの関連についても研究する。

1) 約35種類の新しいadao-Co(Ⅲ)錯体を合成した。その結果、従来よく知られていた $\beta$ -mer(N)配位様式に加えて、 $\alpha$ 及び $\beta$ -fac(N)配位様式をもった異性体が確認された。しかしながら、trans異性体は確認できなかった。この事実は、Co(Ⅲ)錯体におけるadaoのとり得る配位様式は、trienよりも

eddaのとり得る配位様式により類似していることを示唆している。

- 2) 3種類の $\beta$ -mer(N)錯体,  $[\text{Co}(\text{adao})(\text{NO}_2)_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{adao})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , 及び $[\text{Co}(\text{adao})\text{Cl}_2]$ ,において,  $\text{sec-N}_2^p$ のトランス位にある配位子の方が, シス位にある配位子よりも, より解離し易い。
- 3) edda-Co(Ⅲ)錯体の場合と同様, adao-Co(Ⅲ)錯体の場合においてもPMRの相違から, adaoのグリシンリングのアピカル配置とエカトリアル配置とを区別できることがわかった。
- 4)  $[\text{Co}(\text{adao})(\text{NO}_2)_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{adao})\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{adao})(\text{Cl})(\text{NH}_3)]\text{ClO}_4$ 及び $[\text{Co}(\text{adao})(\text{Cl})(\text{py})]\text{ClO}_4$ の4種類の錯体において,  $\text{sec-N}_2^p$ の配置の異なる1対の $\beta$ -mer(N)幾何異性体が単離された。
- 5) adaoのシフトパラメーターとして,  $\delta(\text{Nadao})=+970\text{cm}^{-1}$ 及び $\delta(\text{Oadao})=-5190\text{cm}^{-1}$ を得た。その結果,  $\delta(\text{Nadao})=+970\text{cm}^{-1}$ は $\delta(\text{Nedda})=+2060\text{cm}^{-1}$ と $\delta(\text{Ntrien})=+860\text{cm}^{-1}$ との間にあることがわかる。
- 6) 光学活性cis(O)-及びtrans(O)- $[\text{Co}(\text{adao})(\text{gly})]\text{ClO}_4$ を単離した。これら錯体は, そのCDから,  $\Lambda$ - $\beta$ -mer(N)-cis(O),  $\Delta$ - $\beta$ -mer(N)-cis(O)及び $\Delta$ - $\beta$ -mer(N)-trans(O)異性体であることがわかった。さらに,  $[\text{Co}(\text{adao})(\text{S-pro})]^+$ において, 1コの $\Lambda$ - $\beta$ -mer(N)-trans-(O)及び2コの $\Delta$ - $\beta$ -mer(N)-trans(O)ジアステレオアイソマーを得た。
- 7) 光学活性trans(O)- $[\text{Co}(\text{adao})(\text{S-pro})]^+$ の実測CD曲線を用いることによって, S-プロリン,  $\text{sec-N}_1^a$ 及び $\text{sec-N}_2^p$ の隣接効果CD曲線を分離した。その結果,  $\text{sec-N}_1^a$ のCD強度の方が,  $\text{sec-N}_2^p$ のそれよりも大きいことがわかった。

### 論文の審査結果の要旨

8-アミノ-3,6-ジアザオクタン酸イオンは直鎖状4座配位子としては基本的なものの1つであるが, 従来あまり取り上げられていない。渡部君はこれを取り上げて, そのコバルト(Ⅲ)錯体につき種々の異性体を合成, 単離して, その数約35種に及び, これらの比較検討からこの配位子の示す複雑な立体化学を解明した。その結果, 従来知られていた $\beta$ -mer-(N)異性体のほかに,  $\alpha$ 異性体ならびに $\beta$ -fac-(N)異性体も単離されるに至り, さらに $\beta$ -mer(N)異性体については2級アミン窒素原子の配置の差に基く2種のジアステレオ異性体(たとえばRR型とRS型)も数組合成された。とくに注目すべき点は, 不齊配位窒素原子の配置の差に基くジアステレオ異性体について, 同じ2級アミンでもfac配位のものとmer配位のものではCDへの寄与が著しく異なることを見出した点である。これは今後他の配位子の場合にも構造帰属の手掛りとして利用できるものと考えられる。以上, 論文全体として合成と異性体の分離ならびに構造の帰属を主とする地味な研究ではあるが, よくまとまっており, 錯体化学研究の基礎材料を提供する意味があると考えられ, 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。