OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	アミノ酸が配位したコバルト（III）錯体への13C-NMRの適用
Author(s)	阿万, 智治
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32961
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【14】

氏名・(本籍)	阿万智治
学位の種類	理学博士
学位記番号	第5019号
学位授与の日付	昭和55年6月23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	アミノ酸が配位したコバルト(Ⅲ)錯体への^{13}C-NMRの適用
論文審査委員	(主査) 教授 新村 陽一 (副査) 教授 京極 好正　教授 池田 重良

論文内容の要旨

コバルト(Ⅲ)は数多くの配位子とイナートな反磁性錯体をつくる。^{13}C—NMRが普及し，コバルト(Ⅲ)錯体の構造を推定するためにも利用されるようになってきたが，その研究はまだまだ緒についたばかりであり，スペクトルパターンから錯体の対称性が論じられるという域を脱していない研究がほとんどである。そこで本研究では，基本的な配位子の一つであるアミノ酸をとりあげて，そのコバルト(Ⅲ)錯体の^{13}C—NMRケミカルシフトについて考察を行ない，錯体の構造推定に対し^{13}C—NMRが利用できる範囲をさらにひろげることを目的とした。

1) アミノ酸（又は脂肪族カルボン酸）がカルボキシル基のみでコバルト(Ⅲ)に配位し，$[Co(en)_2(OCO\text{-}R)_2]^{n+}$型錯体を形成する際には，カルボン酸（又はアミノ酸）のカルボキシル炭素とα炭素は，各々，低磁場側へ約7ppmと1ppmシフトすることがわかった（フリーの配位子の酸性溶液中の値に対して)。また，カルボキシ炭素のケミカルシフトが配位子場の強さと相関を持っている事も明らかにすることができた。即ち，カルボキシ炭素のケミカルシフトが高磁場側に出現する酸ほど単座のカルボン酸としての配位子場は弱くなっている。これらの知見をもとにして，trans(O_0, O_0)-および trans(O_γ, O_0)-$[Co(en)_2(L\text{-}aspH_2)_2]^{3+}$, trans($O_0$, O_0)-およびtrans(O_σ, O_0)-$[Co(en)_2(L\text{-}gluH_2)_2]^{3+}$の構造を帰属することができた。

2) α-アミノ酸がアミノ基とカルボキシル基でキレート配位した$[Co(NH_3)_4(aa)]^{2+}$型錯体においてカルボキシル炭素とα炭素のケミカルシフトは，各々，低磁場側へ約15ppmと4ppmシフトすることがわかった。又，α炭素のケミカルシフトは構造類似のアルカン（又は置換アルカン）からも推定可能であることも明らかになった。β-アミノ酸はキレート配位するとカルボキシ炭素は約6ppm，α炭素は

約2ppm低磁場シフトするが，この挙動はα-アミノ酸とはかなり違っている。又，N-アルキル-α-アミノ酸の$\Delta ch(Coxy)/\Delta ch(C_\alpha)$値は1.8～2.8であり，他のα-アミノ酸の値より小さくなっている。

3) グリシンを含む$[Co(gly)_x(en\ or\ ox)_{3-x}]^{x\pm}$($x=1$ or 2)型錯体のケミカルシフトは，コバルト発色団による磁気異方性と，カルボキシル基からの効果を考慮して推定できることがわかった。またビス（グリシナト）錯体のグリシンの一つをβ-アラニンで置換しても，残ったグリシンのケミカルシフトはもとのビス（グリシン）錯体のものとあまりかわらない。これらの結果をもとにして，[Co(β-ala)(gly)(en)]$^+$，[Co(β-ala)(gly)(ox))]$^-$の7種の異性体の構造の帰属を行うことができた。さらに議論をビス(β-アラニナト)錯体へと発展させて，それらの構造の帰属と^{13}C—NMRシグナルの帰属をおこなうことにも成功した。

論文の審査結果の要旨

^{13}C-NMRの錯体化学への適用例はかなり報告されているが，Co(Ⅲ)錯体についてはこれまで充分な検討が成されていなかった。阿万君の研究は，多くの新錯体を含めてCo(Ⅲ)アミノ酸錯体の系列多数を合成し，その重水溶液の^{13}C-NMRスペクトルにおけるケミカルシフトと錯体の幾何構造の関連を確立したものである。その結果によると，単座配位アミノ酸の錯体では，カルボキシ炭素とα-炭素のケミカルシフトは対応する非配位のアミノ酸そのもののそれぞれ対応する炭素のケミカルシフトと相関があり，経験式を用いて後者から前者を推算できる。つぎにキレート配位アミノ酸の錯体では，アミノ酸配位子のケミカルシフトが対応する非配位アミノ酸の値から推算できる部分と，数個の経験的パラメーターの加成則から予測できる部分との2つに分けられることが判明し，この後者の部分には錯体の幾何構造が反映されるので，ケミカルシフトの実測値から錯体の幾何異性体の判別と同定の出来ることが結論された。数組の新錯体の幾何異性体にこれを適用して，従来用いられて来た可視紫外吸収スペクトルや^1H-NMRでは決定できなかった幾何構造が見事に決定されている。

このように阿万君の研究はアミノ酸錯体について実際面に役立つ構造決定法の1つを確立したものであって，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の価値あるものと認められる。