



Title	三脚状四座配位子と二座配位子を配位したコバルト(III)錯体の円偏光二色性の研究
Author(s)	赤松, 啓二
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33623
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 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)	赤 松 啓 二
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 6182 号
学位授与の日付	昭和58年9月28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	三脚状四座配位子と二座配位子を配位したコバルト(Ⅲ) 錯体の円偏光二色性の研究
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

配位立体化学の分野において多座配位子は錯体の構成要素として大きな位置を占めてきた。中でも、エチレンジアミンを始めとする二座配位子は今日まで広範な研究が行なわれており、錯体の光学活性に関する理論的、実験的研究の発展に果たした役割は大きい。多座配位子の1つである四座配位子は直線状と三脚状に二分されるが、前者は2座配位子との関連づけが可能なものも多く、その錯体の円偏光二色性の研究もかなり多く行なわれている。それに対して後者(三脚状)は二座配位子との関連づけは困難であり、その研究もニトリロ三酢酸タイプ(錯体 $(\text{Co}(\text{N})_2(\text{O})_4$ クロモフォアに限定)を除いてはいずれも散発的であり、三脚状四座配位子を含む錯体の特性が十分明らかにされたとはいえない。

本研究ではNとOを配位原子とする四種の三脚状四座配位子(tren, i-dtma, aeidaそしてata)と二座配位子(アミノ酸と1, 2-ジアミン)を用いて六配位のコバルト(Ⅲ)錯体の合成、異性体分離を行なった。これらの錯体の異性体は $\text{Co}(\text{N})_6$, $\text{Co}(\text{N})_5\text{O}$, $\text{Co}(\text{N})_4(\text{O})_2$, $\text{Co}(\text{N})_3(\text{O})_3$, $\text{Co}(\text{N})_2(\text{O})_4$ にわたるクロモフォアを有するものである。各異性体は三脚状四座配位子の配位様式により、S-タイプ錯体とU-タイプ錯体に分類できるが、その円偏光二色性(CD)スペクトルの測定、考察から次のようなことが明らかとなった。

光学活性なアミノ酸を含むS-タイプ錯体のd-d吸収帯領域でのCDパターンはアミノ酸のいわゆる隣接効果に支配されるが、その隣接効果は2つの寄与、すなわち、不斉炭素の効果と擬対掌体効果からなる。(擬対掌体効果は三脚状四座配位子を含む系で初めて生じる。) 加成性を仮定して分離された上記の2つのCDへの寄与は、後者の方が大きい。従って実測のCDパターンは擬対掌体効果によって決まる。またこの種の錯体のCDパターンはクロモフォアのちがいによる影響があまり見られない。一

方、光学活性な1, 2-ジアミンを含むS-タイプ錯体では2つの寄与のうち不斉炭素の効果の方が圧倒的に大きく、実測のCDパターン、強度とも三脚状四座配位子を含まない系のものと大差がないことも明らかになった。U-タイプ錯体の絶対配置はトリス-キレート錯体との関連づけができないものであるが、CD並びにカラムクロマトの挙動から推定された。

更に、この種の錯体の吸収スペクトルを、酸素配位原子のp-軌道と中心金属のd-軌道との間の非等方的 π -相互作用を考慮した角関数重なりモデル(AOM)によって解釈した。

論文の審査結果の要旨

ニトリロ三酢酸やトリス(2-アミノメチル)アミンなどの、いわゆる三脚状四座配位子とともに光学活性アミノ酸二座配位子をも配位したコバルト(III)錯体には、一般に2種の幾何異性体(シス型とトランス型)が知られている。この両異性体のCD(円偏光二色性スペクトル)は、各錯体が二座配位子の不斉炭素原子以外にもCDの要因をもつことを示すが、その原因は従来明らかではなかった。

赤松君はこの問題を解決するため、4種の三脚状配位子と多種の二座配位子を混合配位したコバルト(III)錯体の多数を合成し、異性体の分離を行って各異性体の構造を帰属するとともに、それらのCDを解析した。その結果、これら錯体におけるシス・トランスの幾何異性が実はpseudoのenantiomerismとも称すべきキラリティーを必然的に伴っているものであり、そのために、ジアステレオマーのCDが強く出現していることを明らかにした。また、これら異性体のd-d吸収帯の挙動について分子オービタル法の角関数重なり近似により検討を加えている。

以上、本論文は金属錯体の立体化学に寄与するところがあり、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。