

Title	しゅう酸, アミノ酸, およびエチレンジアミンが配位したコバルト (III) 錯体の合成および分光化学的研究
Author(s)	松岡, 延子
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/36620
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	まつ 松	おか 岡	のぶ 延	こ 子
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	8405	号	
学位授与の日付	昭和63年12月14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	しゅう酸, アミノ酸, およびエチレンジアミンが配位したコバルト (Ⅳ)錯体の合成および分光化学的研究			
論文審査委員	(主査) 教授	海崎 純男		
	(副査) 教授	京極 好正	教授	久司 佳彦

論文内容の要旨

19世紀末のウエルナーの配位説以来、非常に多くのコバルト(Ⅳ)錯体が合成されてきたが、表題の配位子はこれらの錯体において典型的なO-O, O-N, N-N型の2座配位子であり、またすべてがコバルトイオン(3+)と5員キレート環を形成する。それらが配位した $[\text{Co}(\text{ox})_x(\text{gly})_y(\text{en})_z]$ 型錯体($x, y, z = 0, 1, 2, 3; x + y + z = 3$)の完全シリーズは幾何異性体を含めると16種類の錯体からなるが、本研究において8種類の新錯体、すなわちmer(N)およびfac(N)型のオキサラトグリシナトエチレンジアミンコバルト(Ⅳ)錯体, trans(O), C_2 -cis(O)および C_1 -cis(O)型のビスグリシナトエチレンジアミンコバルト(Ⅳ)錯体, trans(N), C_2 -cis(N)および C_1 -cis(N)型のオキサラトビス(グリシナト)コバルト(Ⅳ)錯体を合成したことにより、このシリーズの全錯体の合成を完結させた。

吸収スペクトル: $[\text{Co}(\text{ox})_x(\text{gly})_y(\text{en})_z]$ シリーズの全16錯体の吸収スペクトルを測定した。これらの錯体の第一吸収帯のシフトと分裂は、山寺の理論にもとづいて行った計算の結果えられた各吸収帯成分の予想位置からよく説明できる。第二吸収帯は全ての錯体をとおして分裂がみられず、平均環境則にしたがってシフトすることが見出された。

円偏光二色性スペクトル: ビス(アミノアシダト)エチレンジアミンコバルト(Ⅳ)型およびオキサラトビス(アミノアシダト)コバルト(Ⅳ)酸型の29種類の光学活性錯体(うち25種類は新錯体)の円偏光二色性(CD)スペクトルを測定した。なお、本研究で配位子として用いたアミノ酸はグリシン, L-アラニン, L-セリンの三種類である。これらの錯体のCDスペクトルにおいて、キレート環のキラルな配置にもとづく配置効果曲線とL-アミノ酸の不斉炭素原子の存在にもとづく隣接効果曲線との間には加成性が成り立つことが認められ、さらに配置効果, 隣接効果の両曲線ともに、各錯体の trans, C_2 -cis,

C_1 -cis という幾何構造に対応したそれぞれ特徴的なパターンを示すことが見出された。

磁気円偏光二色性スペクトル: $[\text{Co}(\text{ox})_x(\text{gly})_y(\text{en})_z]$ シリーズの全16錯体の磁気円偏光二色性(MCD)スペクトルを測定した。第一吸収帯領域では全錯体において吸収帯に類似した形のB項に起因すると思われる(-)のMCD帯があらわれ、他方、第二吸収帯領域では、主要な(-)のMCD帯とその低エネルギー側に小さな(+)帯が観測される。この(+)帯はトリス・キレート型錯体に特徴的なMCD帯であり、3個のキレート環の配置によって生じた D_3 対称場におけるEと A_1 という分裂した2成分の存在に由来するものと結論された。

論文の審査結果の要旨

最も基本的な二座配位子であるしゅう酸、グリシン、エチレンジアミンを含むコバルト(Ⅱ)錯体 $[\text{Co}(\text{ox})_x(\text{gly})_y(\text{en})_z]$ では、 $x, y, z = 0, 1, 2, 3$, ($x + y + z = 3$) となるので、幾何異性体を含めて16種の錯体からなる完全シリーズが考えられる。しかし、従来これらには8種の錯体が欠落していた。松岡さんは、これらの8種の新錯体を合成し同定することによって、この完全シリーズを完成させ、さらにそれらの分光化学的性質について重要な知見を得た。

まず、この完全シリーズの16種の錯体の吸収スペクトルを比較検討した。その結果、第一吸収帯のピーク位置のシフトと分裂は、半経験的分子軌道法に基づく山寺則によってよく説明出来ることを明らかにし、この実験事実によって、山寺則の有用性をはじめて立証することができた。第二吸収帯はすべての錯体で分裂が見られなかったが、そのピーク位置は Jorgensen の平均環境則に従ってシフトするという新しい知見が得られた。

さらに、光学活性アミノ酸一個と、しゅう酸二個あるいはエチレンジアミン二個を含むコバルト(Ⅱ)混合配位子錯体の29種の光学活性錯体(このうち25種は新錯体)を光学分割によって得て、それぞれの円偏光二色性(CD)スペクトルを比較検討した。これらの錯体のCDでは、三つのキレート環による金属イオン回りのキラルな配置に基づく配置効果CD曲線と光学活性アミノ酸配位子の不斉炭素原子に基づく隣接効果CD曲線との間には加成性が成立することを明らかにした。さらに、配置効果と隣接効果のCD曲線は、いずれも各錯体の絶対配置や幾何構造に特徴的なパターンを示すことが見いだされた。

また、完全シリーズの16種の錯体の磁気円偏光二色性(MCD)スペクトルを測定し、三個の2座配位子を含むトリスキレート型錯体では、第二吸収帯領域に主成分以外に正の成分のMCD帯が観測されることを見いだした。この成分は3個のキレート環の立体配置による三方対称場分裂成分の一つであると結論した。

以上のように、松岡さんの研究は、多数のコバルト(Ⅱ)混合配位子錯体の合成と光学分割に成功し、基本的な完全シリーズを完成させるとともに、それらの吸収スペクトルなどの分光化学的性質に関する重要な知見とデータを集積するなど、錯体化学の基礎研究に寄与する成果が多く含まれている。理学博士の学位論文として十分な価値があるものと認める。