

Title	Stereoselectivity in Copper (II) and Palladium (II) Complexes Containing 1-Phenylethylamine and Various Cyclic Imidato Ligands
Author(s)	下村, 博志
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38079
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	しもむらひろし 下村博志
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 10592 号
学位授与年月日	平成5年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科無機及び物理化学専攻
学位論文名	Stereoselectivity in Copper (II) and Palladium (II) Complexes Containing 1-Phenylethylamine and Various Cyclic Imidato Ligands (酸イミドと1-フェニルエチルアミンをふくむ銅 (II) 及びパラジウム (II) 錯体における立体選択性)
論文審査委員	(主査) 教授 久司 佳彦 (副査) 教授 海崎 純男 教授 大野 健

論文内容の要旨

不斉中心を有するアミンである 1-phenylethylamine (Phenea) とさまざまなイミドイオン (Imidato) を配位子とするトランス型銅(II) およびパラジウム(II)錯体 $\text{trans-[M}^{\text{II}}(\text{imidato})_2(\text{phenea})_2]$ ($M = \text{Cu, Pd}$) 分子は、多くの自由度を有していると期待される。また銅 (II) 錯体の系においては、溶液中と結晶中とのあいだで、著しく分子構造が変化することが可視紫外吸収スペクトルの変化から、従来より知られている(青色溶液から赤色結晶が得られる)。そこでこれらの錯体の系において phenea の絶対配置の組み合わせおよび imidato の構造を変化させることにより、結晶中でどのような構造が現れるかについて研究をおこなった。銅 (II) 錯体については $[\text{Cu}(3,3\text{-dmgluim})_2(\text{R-phenea})_2]$ (1), $[\text{Cu}(\text{hyd})_2(\text{R-phenea})_2]$ (2), $[\text{Cu}(\text{succim})_2(\text{R-phenea})(\text{S-phenea})]$ (3), ($3,3\text{-dmgluim} = 3,3\text{ dimethylglutarimidato}$, $\text{hyd} = \text{hydantoinato}$, $\text{succim} = \text{succinimidoato}$) の 3 種類について合成と X 線結晶構造解析をおこなった。化合物(1)の結晶は赤紫色, (2)は青紫色, また(3)は青色であった。これらの錯体中、銅原子の配位構造は(1)がほぼ平面, (2)と(3)はいずれも四面体状に歪んでいた。錯体(1)と(2)はいずれも光学活性な phenea が配位しており、トランス位にある 2 枚のイミド平面はほぼ平行であった。R 体と S 体の phenea が同一の銅原子に配位した錯体(3)はトランス位にある 2 枚のイミド平面がほぼ直交しており、軸性の不斉を有していた。これらの錯体は、結晶中で形成される水素結合および π 系どうしの近接の様子が各々異なっていた。このことから、銅錯体の系において、imidato の構造の違いにより、結晶構造と分子構造が大きく異なることが明らかにされた。

つぎに、同一の imidato を配位子とした場合に配位した phenea の絶対配置の組み合わせが溶液中と結晶中でどのように異なるのか検討するため、パラジウム (II) 錯体の系をとりあげた。 $[\text{Pd}(\text{imidato})_2(\text{phenea})_2]$ 錯体の系について、ラセミの phenea を用いた場合に生じる異性体の分布 (CDCl_3 中) を $^1\text{H NMR}$ を用いて調べた結果、この錯体は phenea の交換反応をおこしており、平衡状態ではメソ体と光学活性体(とその鏡像体)が統計分布していることが判明した。この平衡状態にある溶液から析出した結晶 $[\text{Pd}(\text{succim})_2(\text{R-phenea})(\text{S-phenea})]$ (4 a), $[\text{Pd}(\text{phthal})_2(\text{R-phenea})(\text{S-phenea})]$ (5 a), 及び $[\text{Pd}(3,3\text{dmgluim})_2(\text{R-phenea})(\text{S-phenea})]$ (6 a), ($\text{phthal} = \text{phthalimidato}$) はメソ体とラセミ体との固溶体であることが、 $^1\text{H NMR}$ によって明らかにされた。また 4 a および 5 a では、固溶体中にメソ体が多く含まれていた。4 a, 5 a, および 6 a について X 線結晶構造解析をおこなった結果、5 a および 6 a については phenea の不斉中心のまわりの乱れが観測され、固溶体であることが確認された。

これら (4 a, 5 a および 6 a) の 3 種類の錯体に対応する光学活性錯体 $[\text{Pd}(\text{succim})_2(\text{S-phenea})_2]$ (4 b), $[\text{Pd}(\text{phthal})_2(\text{R-phenea})_2]$ (5 b) 及び $[\text{Pd}(3,3\text{-dmgluim})_2(\text{R-phenea})_2]$ (6 b) を, 光学活性な phenea を用いることにより合成し, X 線結晶構造解析をおこない, 異性体の構造を比較した結果次のような知見を得た。(a) 6 種類のすべてのパラジウム (II) 錯体はトランス型平面構造を有する。(b) トランス位にあるイミド平面はほぼ平行である。(c) メソ体と光学活性錯体とのあいだにみられる分子構造の違いは, phenea の回転異性体の違いとして現れる。(d) 結晶中での分子の並び方は, 4 a と 4 b とでは大きく異なっているが, 5 a と 5 b, 6 a と 6 b との間では, お互いによく似ている。(e) 結晶構造解析から求めた, 1 分子当りの体積の差は, 4 a と 4 b とのあいだが最も大きく, 6 a と 6 b とのあいだが最も小さい。これらのことから, 結晶化の過程でおこる選択性の程度が, 結晶中での 1 分子当りの体積の差と密接な関連があることが示された。

論文審査の結果の要旨

本研究は平面四配位金属錯体の系について, 銅 (II) およびパラジウム (II) を中心金属として選び, 単座配位子としてキラルなアミンと環状イミドを組み合わせ, イミドの構造を変化させることにより, これら金属錯体の立体選択性がどのように発現するかを明らかにしたものである。

本研究により, 環状イミドの特異な分子内水素結合, キラルなアミンの多様な回転異性体の存在, メソ体とラセミ体の固溶体形成等が新しく見出された。これらは金属錯体の立体選択性についての理解を深める重要な成果であり, 博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。