

Title	Stereochemistry and Reactivity of EDTA-Type Chromium(III) Complexes with β -Alaninato Chelate Rings
Author(s)	坂上, 成美
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38861
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	坂 上 成 美
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 0 8 6 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 5 年 6 月 29 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	Stereochemistry and Reactivity of EDTA-Type Chromium (III) Complexes with β -Alaninato Chelate Rings (β -アラニナトキレート環を含む EDTA 型クロム (III) 錯体の立体化学と反応性)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 海 崎 純 男 (副査) 教 授 久 司 佳 彦 教 授 京 極 好 正

論 文 内 容 の 要 旨

六座配位子 EDTA は二つの窒素原子と四つの酸素原子によって金属に配位し、 N_2O_4 型のただ一つの錯体をつくる。筆者は EDTA の酢酸基を一つ炭素鎖の長いプロピオナト基に置き換えたエチレンジアミンテトラプロピオナトクロム (III) 酸錯体 $[Cr(edtp)]^-$ で見いだされた三つの異性体 (I, II, III) について研究した。吸収スペクトルや CD, NMR スペクトルより、これら三つの異性体は四つのプロピオナトキレート環のうち、 N_2O_2 面外の R-リングのコンホメーションの違いによるジアステレオマーであると帰属した。ここで 3-プロピオナト基のエチレンの C-C 軸が錯体の N-Cr-N の二等分線方向の C_2 軸に対して平行 (parallel) なものを lel, 傾いている (oblique) ものを ob とすれば、三つの異性体はそれぞれ ob_2 (I), $obl\text{el}$ (II), lel_2 (III) と表わされる。

これら三つの異性体のうち、III は安定であるのに対し、他の二つ (I, II) は不安定でプロピオナトキレート環の C-N 結合の開裂を伴った熱加水分解を起こして無電荷のトリプロピオナト錯体 $\text{trans-eq-}[Cr(edtrp)(H_2O)]$ と 3-ヒドロキシプロピオン酸とを生成する。この反応は、C-C 結合の開裂と比較するとかなり容易に起こる反応であり、他では例のない珍しい現象である。

このような分解反応がなぜ起こるか、また、異性体の安定性の違いがどこにあるかを知るために、主に立体化学と反応性の立場から種々の実験を行った。

ジアステレオマーによって反応性や安定性に違いが現われる原因として一つには、ob 型構造ではキレート環の歪みが C-N 結合に集中していることが考えられる。また、lel 型と ob 型での溶媒との相互作用の違いも挙げられる。テトラプロピオナト錯体において ob 構造が lel 構造よりも歪んだ状態であることが CFF 計算により立証された。

酸性水溶液中の時間変化スペクトルの追跡から、この加水分解反応は錯体濃度や水素イオン濃度に影響を受ける反応であることがわかった。このとき、中間体 M の存在が見つかった。また、異性体間では ob_2 型は $lelob$ 型より反応速度が大きいことがわかった。これは ob_2 型では $lelob$ 型と比べて C-N 結合開裂を起こす部分 (ob) が二か所あり、反応する確率が倍になっているためと考えられる。

トリプロピオナト錯体と 3-ヒドロキシプロピオン酸とから再びテトラプロピオナト錯体を生成する C-N 結合生成

反応を見いだした。また、トリプロピオナト錯体はアミノアルコールと速やかに反応して二核アミノアルコキソ錯体を形成するが、一般の溶媒や配位子との置換反応は起こりにくいことがわかった。

論文審査の結果の要旨

本論文は β -アラニナト6員キレート環を含むEDTA型エチレンジアミンテトラプロピオナトクロム(III)酸錯体の二つのジアステレオマーで見られるC-N結合開裂の要因を立体化学と反応性の立場から検討し、同時に、この系がC-N結合生成を伴う反応系であることを見いだしたものである。これらの成果は錯体の立体化学と反応性について多くの重要な基礎的知見を含んでいる。よって本研究論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。