



図・本館

報告番号 乙第 1519 号

主論文

6員シ「アミンキレート環を含むコバルト(III)
錯体の立体化学

小島 正明

目次

第1章	序論	1
I	はじめに	2
II	関連した従来の研究	4
	1. NMRによる研究	4
	2. CDスペクトルによる研究	5
	3. X線結晶解析による研究	6
	4. 立体配座解析による研究	8
III	本研究の目的	9
第2章	(R,R)-2,4-ペンタンジアミンを含むコバルト(III) 錯体のCDと立体配座	11
I.	序	12
II.	実験	
	1. 配位子 (R,R)-2,4-ペンタンジアミンの合成	15
	2. Δ-トリス[(R,R)-2,4-ペンタンジアミン]コバルト(III) 錯体の合成	16
	3. Λ-トリス[(R,R)-2,4-ペンタンジアミン]コバルト(III) 錯体の合成	17
	4. トランス, (+) ₄₇₀ -シス-Δ-, および (-) ₄₇₀ -シス-Λ-ジアミン ビス[(R,R)-2,4-ペンタンジアミン]コバルト(III)錯体の合成	19

7. $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{S-phtn})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の合成 65
8. $\text{mer-}\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{S-phtn})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{fac-}\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{S-phtn})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{fac-}\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{S-phtn})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の合成 66
9. mer- および $\text{fac-}[\text{Co}(\text{meso-ptn})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の合成 および その分離 68
10. 測定 69

III. 結果と考察

1. テトラアンミン[(S)-1,3-ブタンジアミン] および
テトラアンミン[(S)-1-フェニル-1,3-フロロパンジアミン]
コバルト(III) 錯体 72
2. トリス[(S)-1,3-ブタンジアミン]-, トリス[(S)-1-フェニル-
1,3-フロロパンジアミン] および トリス(メソ-2,4-
ペンタンジアミン)コバルト(III) 錯体 76
- 2-1. 異性体の帰属 76
- 2-1-1. $[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ の異性体の帰属 77
- 2-1-2. $[\text{Co}(\text{S-phtn})_3]^{3+}$ の異性体の帰属 81
- 2-1-3. $[\text{Co}(\text{meso-ptn})_3]^{3+}$ の異性体の帰属 85
- 2-2. 吸収スペクトル 89
- 2-2-1. $[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ の吸収スペクトル 96
- 2-2-2. $[\text{Co}(\text{S-phtn})_3]^{3+}$ の吸収スペクトル 104
- 2-3. CD スペクトル 108

5. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{RR-ptn})]\text{Cl}_3$ および $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{RR-ptn})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20
6. (-) ₅₈₉ - Λ -トリス(トリメチレンジアミン)コバルト(III) 過塩素酸塩の合成	21
7. 測定	21
III. 結果と考察	23
1. 錯体の合成と構造の帰属	23
2. CD スペクトル	32
IV. 結論	49

第3章 (S)-1,3-ブタンジアミンあるいは(S)-1-フェニル-

1,3-プロピレンジアミンを含むコバルト(III)錯体の吸収およびCDスペクトルと立体配座	53
I. 序	54
II. 実験	57
1. 配位子 (S)-1,3-ブタンジアミンの合成	57
2. 配位子 (S)-1-フェニル-1,3-プロピレンジアミンの合成	57
3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{S-bn})](\text{ClO}_4)_3$ の合成	61
4. $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{S-bn})_2]\text{Cl}$ の合成	61
5. トリス[(S)-1,3-ブタンジアミン]コバルト(III)錯体の合成	62
6. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{S-phtn})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の合成	64

2-3-1. $[\text{Co}(\text{S-bu})_3]^{3+}$ の CD スペクトル	109
2-3-2. $[\text{Co}(\text{S-phtu})_3]^{3+}$ の CD スペクトル	114
2-4. 異性体間の生成比	117
IV. 結 論	121
引用文献	125

本論文において使用した略語および記号

a. 略語

1. 一般

CD	円二色性
NMR	核磁気共鳴
PMR	プロトン磁気共鳴
UV	紫外

2. 化合物

bn	1,3-ブタンジアミン
DMF	N,N-ジメチルホルムアミド
DMSO	ジメチルスルホキシド
dppn	1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジアミン
en	1,2-エタンジアミン(エチレンジアミン)
phtn	1-フェニル-1,3-プロパンジアミン
pn	1,2-プロパンジアミン(プロピレンジアミン)
ptn	2,4-ペンタンジアミン
stien	1,2-ジフェニル-1,2-エタンジアミン (スチレンジアミン)
tmd	1,4-ブタンジアミン(テトラメレンジアミン)
tn	1,3-プロパンジアミン(トリメレンジアミン)
TSP-deuterated	d ₄ -トリメチルシリルプロピオン酸トリウム

b. 記号

- Δ, Λ 六配位八面体型の錯体の金属イオンまわりのキラルな配置を表わす.
- δ, λ キレート環のキラルな配座を表わす
- R, S 不斉炭素まわりの絶対配置を表わす
- $(+), (-)$ ナトリウムD線に対する旋光度の符号を表わす

第 1 章 序 論

I. はじめに

ジアミンキレート環を含む金属錯体の研究例は非常に多いが、そのほとんどは5員キレート環錯体に限定されている。これらの研究の結果、5員ジアミンキレート環は非平面の *gauche* 配座をとっており、光学活性な錯体の旋光性と絶対配置の間には規則性があること、CD スペクトルに対する配置効果と隣接効果^{*}間には加成性が成立することなどが明らかにされてきた。一方、6員ジアミンキレート環を含む光学活性な金属錯体の研究例は少ないが、その結果には5員キレート錯体における一般則(経験則)にあてはまらない点が見られ非常に興味深い。

1972年、水上¹⁾らは多数の(R,R)-2,4-ペンタンジアミン(RR-ptn)を含むコバルト(II)錯体についての研究を發表した。その中で、 $\Delta(-)_{546}[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\Lambda(+)_546[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{RR-ptn})](\text{ClO}_4)_3$ の CD スペクトルを比較検討した結果、前者2種のジアステレオマー間では CD に対する配置効果と隣接効果による加成性が成立しないことを見出した。上述のように5員ジアミンキレート環錯体では、この加成性は良く成立することが知られている。^{2,3)} 彼らは、分子模型による考察からA体

*本論文では、配置効果以外のすべての CD に対する効果、すなわち、配座効果および配位子内の不斉原子による効果(狭義では、これを隣接効果という)を隣接効果と表わすことにする。

におけるキレート環同士のみみあいが、 Δ 体におけるこれにくらべ非常に大きい点に着目し、このような立体反撥の差が立体配座に影響し、その結果、CDスペクトルにおける配置効果と隣接効果の加成性を妨げていると考えた。

さらに、彼らは $\Delta(-)_{546} \cdot [Co(RR-ptn)_3](ClO_4)_3 \cdot H_2O$ と、別の方法で合成した $(-)_{546} \cdot [Co(RR-ptn)_3]Cl_3 \cdot 2H_2O$ の CD スペクトルが大きく異なることを報告している。³⁾ $(-)_{546}$ 体塩化物の CD スペクトルが、93% の $\Delta(-)_{546}$ 体過塩素酸塩および7% の $\Lambda(+)$ ₅₄₆ 体塩化物の CD スペクトルの和として近似できることから、 $(-)_{546}$ 体塩化物を93% の Δ 体および7% の Λ 体からなる擬ラセミ体であると考えた。しかし、その後1975年に黒田ら⁴⁾により、 $(-)_{546}$ 体塩化物は擬ラセミ体ではなく、純粋な Δ 体であることが次のような実験により明らかにされた。 $(-)_{546}$ 体塩化物を ClO_4 形陰イオン交換樹脂を用いて過塩素酸塩に変換したのち、CD スペクトルを測定したところ、得られたスペクトルは純粋な $\Delta(-)_{546}$ 体過塩素酸塩のそれと全く同一であった。従って、 Δ 体塩化物と Δ 体過塩素酸塩の CD スペクトルの相違は全く本質的なものであることが明らかになったわけである。

通常、5 負ジアミンキレート環錯体、例えば $\Delta-[Co(en)_3]^{3+}$ の CD スペクトルは塩化物および過塩素酸塩のいずれにおいてもほとんど同一であるから、上述の現象は 6 負ジアミンキレート環に特有なものと考えられる。

6 負ジアミンキレート環はシクロヘキサン環にみられるのと

同様, chair, skew,あるいは boat とい,た種々の配座をとる
 ことが可能である。したがって,前述のような対イオンの種類
 による CD スペクトルの相違は,錯イオンと対イオン間のイオン対
 生成により,6員ジアミンキレート環の配座平衡が変化すること
 により,隣接効果にその影響があらわれることが,一つの原
 因として考えられる。

本章では,6員ジアミンキレート環の配座に関する従来の
 研究結果を紹介するとともに,本研究の目的について記す
 ことにする。

II. 関連した従来の研究

6員ジアミンキレート環の配座に関する研究は,今ま
 で, NMR および CD スペクトルによる溶存状態での研究,
 X線結晶解析による固体状態での研究,ならびに半経験
 的な立体配座解析の計算がある。以下これらの研究
 の結果の概略について記すことにする。

1. NMR による研究

溶存状態でのキレート環の配座に関する研究は,今ま
 も,ほぼ NMR により行われた。これには ^1H - ^1H 間の結合
 定数 ($J_{\text{H-H}}$)⁵⁾, Pt (II または IV) 錯体における ^{195}Pt - ^1H 間の
 結合定数 ($J_{\text{Pt-H}}$)⁶⁾, Ni (II) 錯体におけるコンタクトシフト
 の利用⁷⁾ 等があるが, Co (III) 錯体についての研究例は
 ほとんどない。

これらの研究の結果によれば,6員キレート環は

基本的に chair 配座を好み, 特に四配位平面型錯体ではこの傾向が顕著である。しかしながら, 例えば RR (または SS)-2,4-10nタンジアミンが六配位八面体型にキレート配位する場合には, キレート内の $\times 4$ ル基と apical 位の配位子との立体反撥をさけるため, skew 配座の存在割合が増大することが明らかにされている。^{5,6)} すなわち, 基本的には chair 配座を好みながらも, 立体的な影響により, 他の配座 (skew, 場合によっては boat) の存在も十分可能となる。

温度変化させた時のスペクトル変化から配座変換の際の熱力学パラメータを求めた例⁷⁾はあるが, 共存イオン, 溶媒等が配座におよぼす影響について系統的に研究した例はみあたらない。

2. CD スペクトルによる研究

6員ジアミンキレート環の配座変換という視点から CD スペクトルを研究したのは Mason らの速報⁸⁾が最初である。彼らは, Δ -[Co(en)₃]Br₃·H₂O 水溶液の CD スペクトルが温度により変化し, また室温付近の CD スペクトルが KBr disk で測定したスペクトルと全く異なることを見出した。この錯体は, X線結晶解析の結果,⁹⁾ chair₃ 配座をとっていることが明らかに

されている。従って、彼らは、室温付近の水溶液中ではかなりの部分が $skew_3$ 配座をとっていると考えた。しかし、この結論は第2章で述べるようにかなり疑問に思われる。

また、彼らは $\Delta-[Co(tn)_3]Br_3 \cdot H_2O$ 水溶液にオキソ陰イオンを加えるとその CD スペクトルが固体状態 (KBr disk) のそれに近づくことから、オキソ陰イオンと $\Delta-[Co(tn)_3]^{3+}$ の間でイオン対を形成する際、 $chair_3$ 配座を安定化させると考えた。⁸⁾ この結論に対しても、第2章で分子模型による考察その他と矛盾することを指摘する予定である。

Mason らの報告のうち、前述のように水上⁹⁾、および黒田⁴⁾の研究が発表された。また、ごく最近、Bosnich ら¹⁰⁾は $cis-\Delta$, $cis-\Lambda$ および $trans-[Co(NH_3)_2(RR-ptn)_2]^{3+}$ を合成し、 $[Co(RR-ptn)_3]^{3+}$ において水上⁹⁾が報告したと同様に、これらの異性体間で CD スペクトルにおける配置効果と隣接効果による加減性が成立しないことを報告している。

3. X線結晶解析による研究

6員シアミンキレート環を含む金属錯体の X線結晶解析の例は数多いが、ここではコバルト(II)錯体

についてのみ記すことにする。

6角ジアミンキレート環の基本である *tn* キレートを含む Co(III) 錯体の解析結果によれば、ほとんどすべての場合において *tn* キレートは *chair* 配座をとっている。⁽¹¹⁻¹⁴⁾ これは *chair* 配座の安定性の高さを示していると考えられる。

$\Lambda\text{-[Co(tn)}_3\text{]Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の解析結果^(15,16) は非常に興味深い。この錯体における3つのキレート環のうち、結晶中での *packing* の最もゆるやかなキレート環の2つの炭素原子 ($\text{N}-\overset{\text{Co}}{\text{C}}-\text{C}-\text{N}$, 下線をつけた炭素原子) の熱振動が異常に大きい。この振動は2つの $\text{C}-\text{C}$ 結合、あるいは $\text{C}-\text{C}$ と $\text{C}-\text{N}$ 結合で形成される面に対してほぼ垂直方向に大きな動きがみられ、*chair* から *skew* への配座変換が容易なことと関係しているように思われる。

最近解析された $\Delta\text{-[Co(en)(tn)(tmd)][Co(CN)}_6\text{]}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁷⁾ (*tmd*: テトラメチレンジアミン) においては、*tn* キレートは $\lambda\text{-skew}$ 配座をとっていることが明らかにされている。これは、*en* および *tmd* キレートが共にいわゆる“*lel*型”をとっているため、*tn* キレートも *chair* 配座よりむしろ *lel* 型の $\lambda\text{-skew}$ 配座をとった方が、エネルギー的に安定なためと思われる。

tn キレート以外の 6 員シアミンキレート環を含む, Co(III) 錯体の X 線結晶解析の結果によれば, キレート環は分子模型あるいは立体配座解析の研究から, 最も strain energy が小さいと考えられる配座をとっている。例えば, RR-ptn キレートは λ -skew 配座^{18, 19)}, meso(RS)-ptn キレートは chair 配座²⁰⁾をとっている。

しかしながら, 結晶中では分子間水素結合や crystal packing 等の種々の影響を受けるため, 溶液中とは異なる構造となる可能性も高い。

4. 立体配座解析による研究

最も詳細に研究された 6 員シアミンキレート錯体の例は $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ である。²¹⁻²³⁾ この結果は, 現在の立体配座解析の精度および限界をよくあらわしているように思われる。すなわち, この錯体の最安定な構造が chair₃ であるか skew₃ であるかは, 用いる potential function あるいは parameter によつて異なる結果となるのである。しかし, いずれの結果も chair₃ と skew₃ のエネルギー (エンタルピー) 差は小さく, 溶存状態では両者が平衡状態で存在していることを示唆している。また, 分子模型を用いた考察からも明らかであるが, boat 配座は apical 位の配位子と 2 位の炭素との

立体反撥が非常に大きくなり、その存在は無視できると示されている。

立体配座解析は、錯体間の相互作用の全く存在しない、仮想的な状態での安定配座を計算により求めるものであり、少なくとも现阶段では、溶媒、対イオン等の影響を計算により知ることは困難である。

$[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ の他、本研究で取り扱う、6員シアミンキレートコバルト(Ⅲ)錯体のうち、 $[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3]^{3+, 23)}$ 、 $[\text{Co}(\text{meso-ptn})_3]^{3+, 23)}$ および $[\text{CoCl}_4(\text{S-bn})]^{-, 24)}$ についての解析が発表されている。

Ⅲ. 本研究の目的

従来の研究結果から、6員シアミンキレート環は5員シアミンキレート環に比べエネルギー差の小さい種々の配座が多く存在し、溶存状態ではこれらの配座が平衡で存在するものと考えられる。従って、この配座平衡は錯体内の他の配位子との立体的な相互作用、共存イオン、温度、溶媒等キレート環の周囲の環境により大きく変化すると考えられる。

また、この平衡の変化は NMR, 吸収, CD スペクトル等に反映されることが期待される。

そこで、本研究では α -キレート および置換基をもつ 6 員ジアミンキレート環を含むコバルト(III)錯体を合成し、その CD スペクトルを種々の条件で測定することにより、CD スペクトルと立体配座との関係を明らかにすると共に、配座変化を起す因子について考察することにする。

第 2 章 (R,R)-2,4-ペンタンジアミンを含む
コバルト(III)錯体の CD と立体配座

I. 序

6員シアミンキレート環の基本と考えられるトリメチレンシアミン(*tm*)キレートの最も安定な配座は *chair* であることが、NMR⁷⁾、X線結晶解析¹¹⁻¹⁵⁾の結果等から明らかにされている。*tm*と同様、金属に配位して6員キレート環を形成する(*RR*)-2,4-ペンタンシアミン(*RR-ptn*)の場合には、2つのメチル基が共に *equatorial* 配向をとるとすると、*RR-ptn*キレートは λ -*skew* 配座になる必要がある(図2-1)。

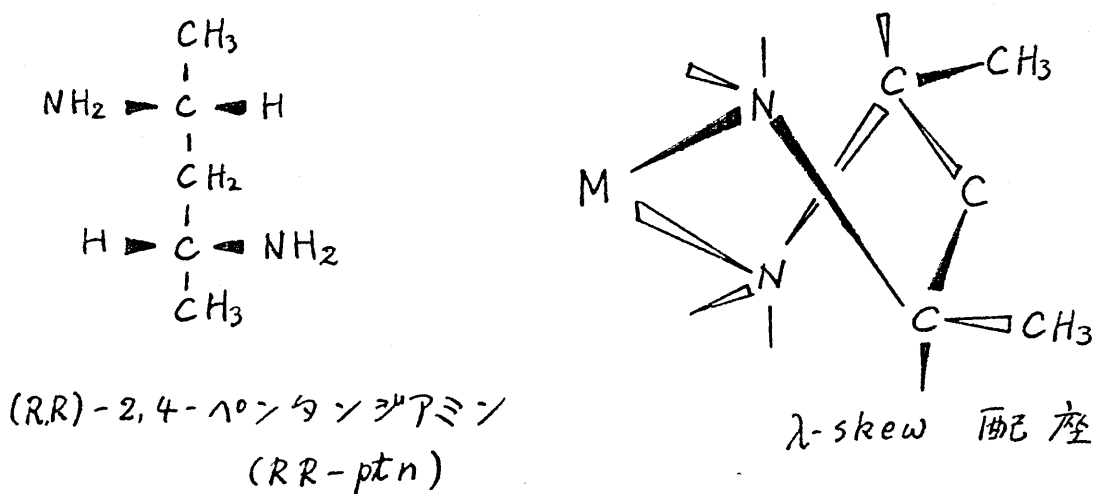


図2-1. (*RR*)-2,4-ペンタンシアミンの絶対配置と
*RR-ptn*キレートの λ -*skew* 配座

実際、 Δ -[Co(*RR-ptn*)₃]Cl₃·2H₂O¹⁸⁾ および Λ -[Co(*RR-ptn*)₃]Cl₃·H₂O¹⁹⁾ のX線結晶解析の結果によれば、いずれのキレート環も λ -*skew*₃ 配座をとっている(図2-2)。

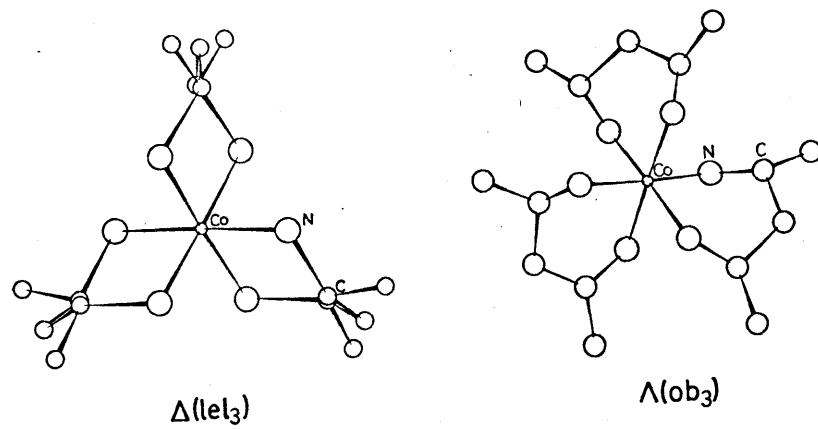


図2-2. Δ -[Co(RR-ptn)₃]³⁺ および Λ -[Co(RR-ptn)₃]³⁺ の構造
(X線解析による結晶中の構造^{18,19})

一方, NMR による溶存状態での RR-ptn キレート環の配座に関する研究の結果, 配座は分子内の他の配位子との相互作用に依存すること加明らかにされている。すなわち, 配位子間の相互作用が比較的小さいと考えられる平面型錯体, 例えば [Pt(RR (あるいは SS)-ptn)₂]²⁺ では一方の χ 4V 基が axial に配向した chair 配座をとり易い^{5,6)}。実際, [Pt(SS-ptn)₂]Cl₂·H₂O の結晶解析の結果によれば, キレート環は chair₂ 配座をとっていることが明らかにされている²⁵⁾。他方, [PtCl₂(NH₃)₂(RR (あるいは SS)-ptn)]²⁺⁶⁾ あるいは [Ni(H₂O)₄(RR (あるいは SS)-ptn)]²⁺⁷⁾ のような八面体型錯体では, chair 配座における axial χ 4V 基と apical 位の配位子との間の反撥をさけ

るため, λ -skew (あるいは δ -skew) 配座の安定性が増加する。

従, て, RR-ptn を含むコバルト(III)錯体について考えてみると, シアステレオマー間, 例えば Δ -および Λ - $[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3]^{3+}$ 間, あるいは $\text{cis-}\Delta$ および $\text{cis-}\Lambda$ - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{RR-ptn})_2]^{3+}$ 間では RR-ptn キレートは異なった配座平衡にあることが予想される。このような配座平衡の相違は CD スペクトルに大きく反映されることが期待される。

また, 配座は共存イオン, 溶媒の種類, あるいは温度等の種々な条件に影響されるであろう。前章でも述べたように, 黒田らにより, Δ - $[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3]^{3+}$ 水溶液の CD スペクトルが, 特に第一吸収帯領域において, 対イオンの種類により大きく変化することが報告されている⁴⁾。この錯体の塩化物 (3.90 mM) は第一吸収帯領域に強いマイナスおよび弱いプラスの二つのバンドを示すのに対し, 過塩素酸塩 (3.45 mM) は一つのマイナスのバンドを示すのみである。

通常, トリス (5員環シアミンキレート) コバルト(III) 錯体では, このような程度の濃度では, 対イオンの種類は CD スペクトルに影響を与えないことが知られている。すなわち, 塩化物あるいは過塩素酸塩による CD の差はほとんど認められない。従, て, Δ - $[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3]^{3+}$

の CD スペクトル が対イオンの種類により変化することは、6員 RR-ptn キレート環の配座変化と関係するようと思われる。

そこで今回、一系列の $[Co(NH_3)_2n(RR-ptn)_{3-n}]^{3+}$ ($n=0, 1, 2$) 錯体を合成し、その CD スペクトルを種々の条件で測定し、立体配座と CD スペクトルの関係を研究することにした。

II. 実験

1. 配位子 (R,R)-2,4-ペンタンジアミンの合成

2,4-ペンタンジアミンはアセチルアセトンジオキシム²⁶⁾を Raney-Ni²⁷⁾ あるいはナトリウムとアルコール²⁸⁾で還元することにより得た。得られたジアミンの塩酸塩をエタールから分別結晶し、²⁸⁾ 難溶性部分から純粋なラセミ体を得た。Raney-Ni による還元で得られるジアミンの約 90% がラセミ体であるのに対し、ナトリウムとアルコールによる還元ではラセミ体とメゾ体はほぼ等量生成する。ラセミ体とメゾ体の PMR スペクトルには相違がみられる¹⁾ ため、生成比の定量は容易である。

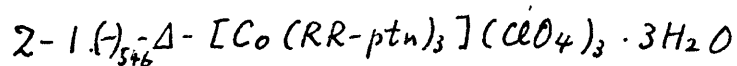
Bosnich らの方法²⁷⁾ に従い、ジアミンのラセミ体とジベンゾイル (+)-酒石酸を反応させ、ジアステレオマー

を得た。これを分別結晶(溶媒:水-エタール)し、難溶性部分から(R,R)-2,4-ペンタンジアミンを塩酸塩(RR-ptn·2HCl)として得た。

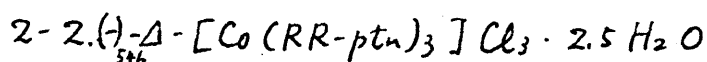
2. (-)₅₄₆-Δ-トリス[(R,R)-2,4-ペンタンジアミン]コバルト(III)

錯体の合成

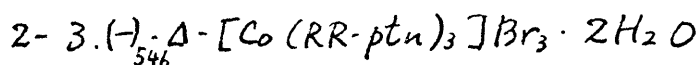
RR-ptn·2HCl 2.7 g (15.4 mmol)を3 cm³の水に溶かし、水酸化ナトリウム水溶液でpHを約9に調節した。この溶液に、[CoBr(NH₃)₅]Br₂ 1.8 g (4.6 mmol)と活性炭0.5 gを加え、50°Cで10時間かく拌した。熱時浴過後、活性炭および沈殿物を十分に熱水で洗い、得られた橙色溶液を1 dm³の水で希釈し、SP-セフアティックスカラムに通し錯体を吸着させた。吸着した錯体の一部を用いて、SP-セフアティックスカラムクロマトグラフィー(φ2.7 x 120 cm, 溶離剤 0.2 M Na₂SO₄水溶液)を行なったところ一つのバンドのみが認められた。このバンドは水より¹によってすでに合成されている(-)₅₄₆-Δ-[Co(RR-ptn)₃]³⁺と同一の吸収およびCDスペクトルを示した。この条件下では、あとで示す(p. 18)のように、Δ体とΛ体は完全に分離される。Δ体の塩を次のような方法で単離した。



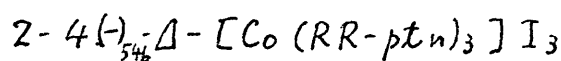
SP-セフテックスに吸着した錯体を 1.0 M の $NaClO_4$ 水溶液で溶離し、溶出液を $40^\circ C$ でローリー・エバポレーターにより減圧濃縮することにより、橙色針状結晶を得た。濾過後、水より再結晶した。



SP-セフテックスに吸着した錯体を 0.5 M の HCl で溶離し、溶出液を $NaOH \cdot P_2O_5$ を入れたフラスコの中で減圧濃縮することにより橙色針状結晶を得た。少量の水に溶かし、濃塩酸を加えて再結晶した。



この錯体は、 $\Delta - [Co(RR-ptn)_3](ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$ 水溶液を Br 形の陰イオン交換樹脂 (Dowex 1X8) カラムに通し、流出液を減圧濃縮することにより得られた。水から再結晶した。



錯体の過塩素酸塩水溶液に NaI 水溶液を加えて、錯体をヨウ化物として沈殿させた。濾過後、水で洗い、エタノールから再結晶した。

3. (H)₅₄₆-A-トリス[(R,R)-2,4-ペンタンジアミン]コバルト(III)錯体の合成

RR-ptn·2HCl 0.256 g (1.46 mmol) をナトリウム・メタレート 0.158 g (2.92 mmol) を含むメタ-UV 溶液 (5 cm³) に懸濁させる。この液を trans-[CoCl₂(RR-ptn)₂]Cl¹⁾ 0.54 g (1.46 mmol) の DMSO 溶液 (20 cm³) に加えると直ちに反応がおこり、か、色の溶液となる。この反応液を約 1 dm³ の水で希釈し、SP-セフテックス カラム (φ 2.7 × 5 cm) に通し、錯体を吸着させる。錯体を吸着した SP-セフテックスの一部を SP-セフテックス カラム (φ 2.7 × 120 cm) の上部にのせ、0.2 M の Na₂SO₄ 水溶液で展開すると 2 つのバンドが現れる。第一と第二のバンドはそれぞれ Δ および Λ-[Co(RR-ptn)₃]³⁺ であり、生成比は 10:1 であった。Λ 体を含む溶出液を約 10 倍の水で希釈し、再び SP-セフテックスのカラム (φ 1.5 × 3 cm) に吸着させる。過塩素酸塩 および 塩化物を次のような方法で得た。

3-1. (H)₅₄₆-Λ-[Co(RR-ptn)₃](ClO₄)₃

SP-セフテックスに吸着した Λ 体を Δ-[Co(RR-ptn)₃](ClO₄)₃·3H₂O を得た場合と同様にして単離した。

3-2. (H)₅₄₆-Λ-[Co(RR-ptn)₃]Cl₃·3H₂O

錯体の過塩素酸塩水溶液を U 形の陰イオン交換樹脂カラム (Dowex 1X8) に通し、流出液を P₂O₅ の入ったデシケター内で減圧濃縮することにより、針状結晶として得た。

4. トランス, (+)470-シス- Δ , および (-)470-シス- Λ -ジアミンビス
[(RR)-2,4-ペンタンジアミン]コバルト(III)錯体の合成

RR-ptn \cdot 2HCl 0.45 g (2.6 mmol) をナトリウム ヌタレート
0.227 g (4.2 mmol) を含むメタノール溶液 (3 cm³) に加え、
しばらく攪拌する。生じた NaCl を濾過して除き、濾液
を [Co(NH₃)₅(H₂O)](ClO₄)₃ (1 g, 2.2 mmol) の DMSO 溶液 (20
cm³) に加える。この混合液を 85°C で 25 分間攪拌
する。約 1 dm³ の水で希釈し、SP-セフテックスカラム (ϕ 2.7
x 5 cm) に通す。錯体を吸着した SP-セフテックスの一部
をとり、[Co(RR-ptn)₃]³⁺ の場合と同様に 0.2 M Na₂SO₄
を溶離剤とし、SP-セフテックスカラムクロマトグラフィーを行った。
3つのバンドが現れたので溶離順序に従って、I, II,
III と命名することにす。これらは、それぞれ [Co(NH₃)₆]³⁺ (I),
[Co(NH₃)₄(RR-ptn)]³⁺ (II) および [Co(NH₃)₂(RR-ptn)₂]³⁺ の3つの
異性体の混合物 (III) であった。

バンド III の部分を水で希釈し、再度 SP-セフテックス
に吸着させたのち、0.18 M Na₂[Sb₂(+)-tart)₂] (吐瀉石
のナトリウム塩) を溶離剤としてカラムクロマトグラフィーを
行った。2つのバンドに分離したのでこれらを溶離
順序に従って IIIA および IIIB と命名する。IIIB のバンド
は (+)470-cis- Δ -[Co(NH₃)₂(RR-ptn)₂]³⁺ であったが、IIIA の
バンドは依然として混合物 (trans 体と (-)470-cis- Λ 体)

であった。

このⅢAのバンドの部分は、上と同様にして、0.2M Na_2SO_4 を溶離剤として、SP-セフテックス カラム クロマトグラフィーを行うことにより2つのバンド(ⅢA-1およびⅢA-2)に分離された。trans体(ⅢA-1)は(-)470-cis- Λ 体(ⅢA-2)より速く溶離された。

生成比は trans : cis- Λ : cis- Δ = 1 : 1 : 20 であった。

4-1. trans- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{RR-ptn})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (+)470-cis- Δ -および
(-)470-cis- Λ - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{RR-ptn})_2](\text{ClO}_4)_3$

Δ - $[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を単離した場合と同様に、SP-セフテックスに吸着した各異性体を、1.0M NaClO_4 水溶液で溶離した。溶出液をロータリーエバポレーターで濃縮し、析出した結晶を沪過し、エタールで洗った。

4-2. (+)470-cis- Δ - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{RR-ptn})_2]\text{Cl}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

前述の Δ - $[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ を結晶化させた場合と全く同様な操作により得た。

5. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{RR-ptn})]\text{Cl}_3$ および $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{RR-ptn})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

4. のクロマトグラフィーにおけるバンドIIの部分を水で希釈しSP-セフテックスに吸着させ、 Λ - $[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3]^{3+}$ の塩化物および過塩素酸塩を単離した場合と同様な操作により目的の錯塩を得た。

6. (-)₅₈₉-Λ-トリス(トリメチレンジアミン)コバルト(III)過塩素酸塩の合成

ラセミ体を Bailar と Works の方法²⁹⁾により合成し、藤田らの方法³⁰⁾に従って分割した。

Λ体を、 $\Delta\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{](ClO}_4\text{)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を単離した場合と同様の方法で過塩素酸塩として得た。

元素分析結果を表2-1に示す。

7. 測定

吸収スペクトルは日立 323 形およびカール・ツァイス PMQ-II 形分光光度計で、また、CDスペクトルは日本分光 J-20 形自記旋光分散計を用いて測定した。Nujol 法による CD スペクトルの測定は、2枚の石英板の間に試料の Nujol mull をはさみ、通常の赤外線吸収スペクトルの測定と同様の方法で測定した。¹H-NMR (PMR) スペクトルは日本電子製 PMX-60 核磁気共鳴装置 (60 MHz) を用いて、D₂O を溶媒とし、HOD のシグナルを内部標準として測定した。フーリエ変換 ¹³C-NMR スペクトルの測定は日本電子製 FX-60 核磁気共鳴装置 (15.04 MHz) を用いて、D₂O を溶媒とし、ジオキサン (67.69 ppm) を内部標準として行った。

表 2-1 錯体の元素分析結果

錯体	H/%		C/%		N/%	
	実測	計算	実測	計算	実測	計算
Δ -[Co(RR-ptn) ₃]Cl ₃ ·2.5H ₂ O	9.38	9.16	35.10	34.86	16.27	16.26
Δ -[Co(RR-ptn) ₃]Br ₃ ·2H ₂ O	7.45	7.23	27.97	28.10	13.14	13.11
Δ -[Co(RR-ptn) ₃]I ₃	6.00	5.67	24.63	24.15	10.62	11.26
Δ -[Co(RR-ptn) ₃](ClO ₄) ₃ ·3H ₂ O	6.28	6.74	25.13	25.10	11.73	11.71
Λ -[Co(RR-ptn) ₃](ClO ₄) ₃	6.37	6.38	27.23	27.14	12.65	12.66
Λ -[Co(RR-ptn) ₃]Cl ₃ ·3H ₂ O	8.74	9.20	34.11	34.26	16.10	15.98
[Co(NH ₃) ₄ (RR-ptn)](ClO ₄) ₃ ·H ₂ O	4.88	5.17	11.05	11.01	15.46	15.40
[Co(NH ₃) ₄ (RR-ptn)]Cl ₃	7.76	7.81	17.77	17.90	24.74	25.04
trans-[Co(NH ₃) ₂ (RR-ptn) ₂] Cl ₃ ·1.5H ₂ O	8.71	8.66	27.79	27.89	19.82	19.51
trans-[Co(NH ₃) ₂ (RR-ptn) ₂] (ClO ₄) ₃ ·H ₂ O	5.55	5.91	19.77	19.57	13.59	13.69
cis- Δ -[Co(NH ₃) ₂ (RR-ptn) ₂]Cl ₃ ·1.5H ₂ O	8.32	8.66	27.81	27.89	19.93	19.51
cis- Δ -[Co(NH ₃) ₂ (RR-ptn) ₂](ClO ₄) ₃	5.98	5.75	20.05	20.16	13.91	14.11
cis- Λ -[Co(NH ₃) ₂ (RR-ptn) ₂](ClO ₄) ₃	5.66	5.75	20.02	20.16	13.96	14.11

Ⅲ. 結果と考察

1. 錯体の合成と構造の帰属

水上ら¹⁹⁾は一対のジアステレオマー, (+)546⁻ と (-)546⁻ $[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3]^{3+}$ をそれぞれ, $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{RR-ptn})_2]^+$ と RR-ptn を 50% 水性エタノールでの反応, および活性炭を加えた水溶液での反応により得た。前者の合成法では (-)546 体も同時に多量に生成するが, 溶解度の低い (+)546 体が純粋に得られた。

今回の実験では, $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{RR-ptn})_2]^+$ と RR-ptn を DMSO 中, 室温で, 活性炭を加えずに反応させ, 生成する両異性体を SP-セフアディックスカラムクロマトグラフィー (溶離剤: 0.2 M Na_2SO_4 水溶液) により分離した。他方, $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{Br}_2$ と RR-ptn に活性炭を加え, 水溶液中で反応させた場合は (-)546 体のみが得られた。

X 線結晶解析により, (+)546 体および (-)546 体はそれぞれ $\Lambda^{19)}$ および $\Delta^{18)}$ の配置であり, また, すべての RR-ptn キレート環は λ -skew 配座をとっていることが明らかにされている (図 2-2, p 13)。

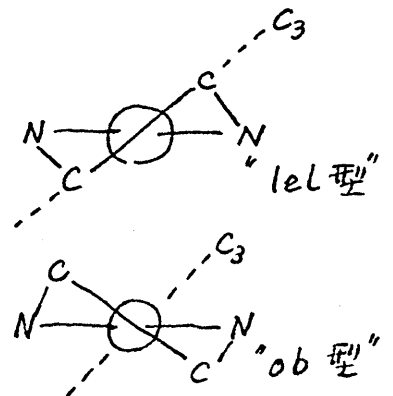
Niketic と Woldbye²³⁾ は立体配座解析の計算を行い, (+)546- Λ 体は (-)546- Δ 体に比べ $18.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 不安定であることを示した。この値は, 平衡条件で合成される錯体はほとんどすべて (99.9% 以上)

Δ 体であることを意味している。活性炭存在下で $\Delta(\text{lel}_3)$ 体^{*}のみが得られたという事実はこの計算結果に基づき予想とよく一致している。

$\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{RR-ptn})_2]^+$ と RR-ptn を活性炭を加えずに反応させた時, $(+)_546-\Lambda(\text{ob}_3)$ 体^{*}が得られるのは, トリス錯体生成の際の反応経路と関係するようと思われる。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{RR-ptn})_2]^{3+}$ 錯体には3種の異性体, trans , $\text{cis-}\Delta$ および $\text{cis-}\Lambda$ の存在が予想され, 実際これらはすべて単離された。図 2-3 に D_2O 中で測定したこれらの錯体の 60 MHz PMR スペクトルを示す。トランス体 (D_2 対称) および シス体 (C_2 対称) はそれぞれ, 1種 および 2種のメチルプロトンによる二重線 (doublet)

* $\Delta-[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ では en キレート環が λ -gauche 配座の場合 ($\Delta(\lambda\text{-gauche})$) は C-C 軸は錯体の3回軸に平行に近いが, δ -gauche 配座 ($\Delta(\delta\text{-gauche})$) の場合には C-C 軸はかなり傾いている。Corey と Bailar³¹⁾ は前者を "lel 型" (parallel a lel), 後者を "ob 型" (oblique a ob) と呼んだ。6員キレート環の場合も, 5員キレート環の場合と同様に考えて $\Delta(\lambda\text{-skew})$ あるいは $\Lambda(\delta\text{-skew})$ の場合を lel 型, $\Delta(\delta\text{-skew})$ あるいは $\Lambda(\lambda\text{-skew})$ の場合を ob 型と呼ぶことにする。



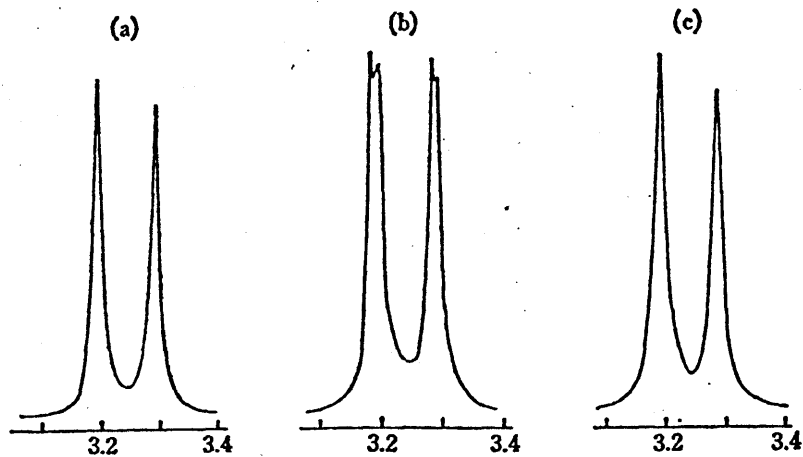


図2-3. メチル領域 PMR (60MHz) スペクトル (a) 異性体 IIIA-1 (trans), (b) 異性体 IIIA-2 (cis-1), (c) 異性体 IIIB (cis-Δ).

を与えると予想される。異性体 IIIA-2 は 2 種類のメチル
 2 重線を示すので cis 構造と帰属される。しかしながら、
 他の 2 つの異性体、IIIA-1 および IIIB は共に 1 種類のメチル
 シグナルを示すため、いずれの異性体が trans 体であるのか、
 PMR (60 MHz) スペクトルからは判断できない。そこで次に、
 これらの区別をするために ^{13}C -NMR スペクトルの測定を行った。
 図2-4 に示すように、異性体 IIIA-1 はメチル、メチレン、および
 メチンの各炭素に対しそれぞれ 1 種類のシグナルを示す
 のに対し、異性体 IIIB はそれぞれの炭素に対し、2 種、1 種、
 および 2 種類のシグナルを示す。また、異性体 IIIA-2 は
 異性体 IIIB と同じスペクトルパターンを示す。したがって、
 PMR および ^{13}C -NMR スペクトルのデータから、異性体
 IIIA-1、IIIA-2、および IIIB はそれぞれ trans, cis, cis 構造
 であると結論される。

2 つの cis 構造の異性体、IIIB, IIIA-2 はそれぞれ

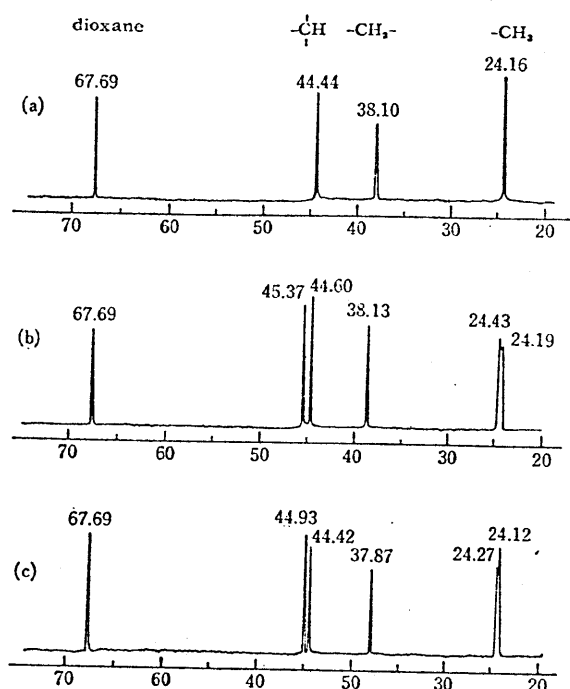


図 2-4 プロトン照射 $^{13}\text{C-NMR}$
(15.04 MHz) スペクトル

(a) IIIA-1 (trans), (b) IIIA-2 (cis- Λ),
(c) IIIB (cis- Δ).

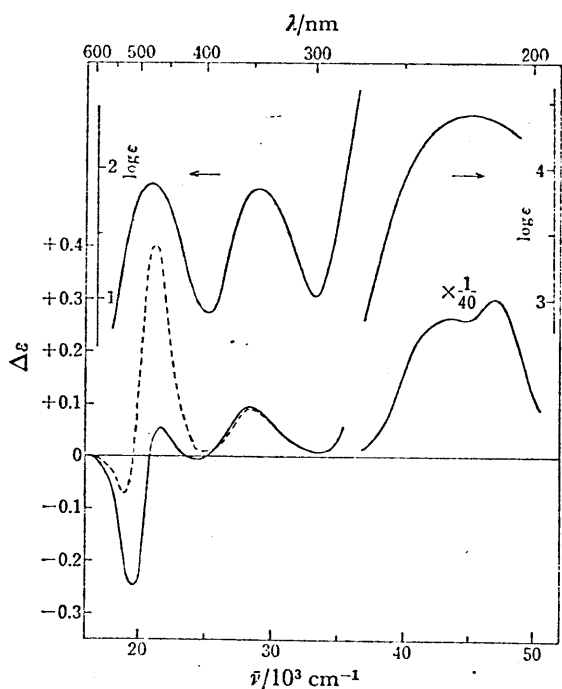


図 2-5. IIIB: (+) $_{470}$ -cis- Δ -
[Co(NH₃)₂(RR-ptn)₂](ClO₄)₃ の吸収
および CD スペクトル, 可視部
 $3.31 \times 10^{-3} \text{ M}$, 紫外部 $1.32 \times 10^{-4} \text{ M}$.
水溶液 (—), 0.2M Na₂SO₄ (---).

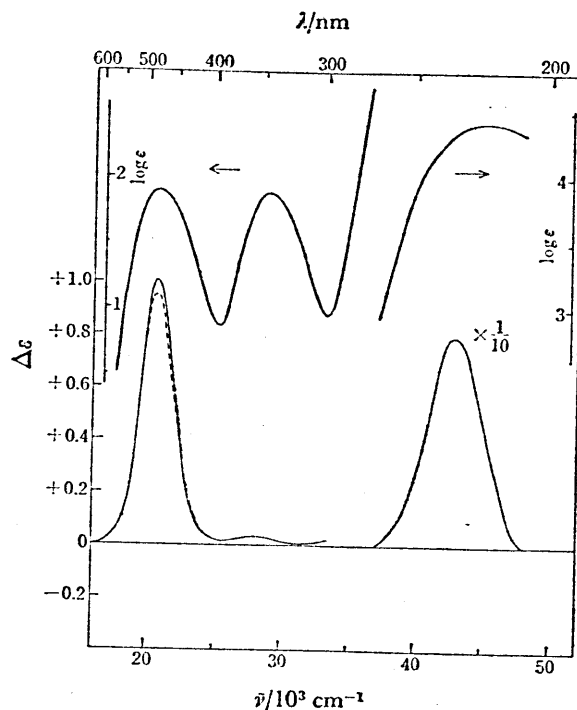


図 2-6. IIIA-2: (-) $_{470}$ -cis- Λ -[Co(NH₃)₂
(RR-ptn)₂](ClO₄)₃ の吸収および CD
スペクトル, 可視部 $3.30 \times 10^{-3} \text{ M}$
紫外部 $1.32 \times 10^{-4} \text{ M}$
水溶液 (—), 0.2M Na₂SO₄ (---).

図 2-5 および図 2-6 の CD スペクトルを与えるので、この第一吸収帯領域のパターンより、*cis*- Δ および *cis*- Λ と帰属される。²¹⁾

立体相互作用の大きいジアシテリオマーは立体相互作用の小さいものに比べ、生成し難いことが知られている³²⁾。分子模型による考察では、*cis*- Λ (*ob*₂) は *cis*- Δ (*le*₂) に比べ立体反撥が大きい。従って、実験の項で記した、*cis*- Λ (*ob*₂) と *cis*- Δ (*le*₂) の生成比 (1:20) も上の帰属と矛盾しない。

cis- Λ 異性体 (第一吸収帯吸収極大位置 482 nm, 20750 cm^{-1}) は *cis*- Δ 異性体 (480 nm, 20830 cm^{-1}) に比べ、長波長側に第一吸収帯の極大を示す (表 2-2)。一対のジアシテリオマーのうち、大きな立体相互作用を含む異性体は *d-d* 吸収帯を長波長側に示すことが知られている¹⁾。例えば、 $[\text{Co}(\text{RR-ptu})_3]^{3+}$ では表 2-2 に示すように、配位子間の反撥の大きい Λ 体 (488 nm, 20500 cm^{-1}) は Δ 体 (482 nm, 20750 cm^{-1}) に比べ 6 nm も長波長側に第一吸収帯の極大を示す。従って、吸収スペクトルの結果もまた、上の帰属を支持する。

また、ここで得られた構造の帰属は Boucher と Bosnich によつて与えられた帰属¹⁰⁾ と一致している。

表 2-2 吸収および CD スペクトルデータ

錯体	吸収スペクトル $\log \epsilon (\bar{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1})$	CD スペクトル $\Delta \epsilon (\bar{\nu}/\text{cm}^{-1})$	濃度 C/M
$\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.90 (20750)	-0.704 (19340)	3.45×10^{-3}
	1.89 (28800)	+0.058 (28600)	
	4.49 (43500)	+18 (42200)	3.81×10^{-4}
$\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	1.90 (20750)	-0.565 (19190)	3.90×10^{-3}
		+0.154 (21550)	
	1.88 (28800)	+0.051 (28600)	
	4.47 (43500)	+18 (42200)	4.20×10^{-4}
$\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3]\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.88 (20750)	-0.613 (19310)	1.75×10^{-3}
		+0.086 (21790)	
	1.84 (28800)	+0.061 (28300)	
	4.46 (43500)	+18 (42200)	4.01×10^{-4}
$\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3]\text{I}_3$	1.88 (20750)	-0.628 (19460)	3.51×10^{-3}
		+0.059 (21980)	
		+0.047 (28200)	

表 2-2 (续 2)

Λ - $[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3](\text{ClO}_4)_3$	1.98 (20500)	+3.22 (20750)	} 2.88×10^{-3}
	1.95 (28600)	-0.31 (28400)	
	4.46 (43100)	+5.9 (42000)	} 1.15×10^{-4}
	-4.1 (48800)		
Λ - $[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.98 (20500)	+3.18 (20790)	} 3.03×10^{-3}
	1.96 (28600)	-0.33 (28600)	
	4.52 (43100)	+6.5 (42000)	} 1.21×10^{-4}
	-4.5 (48800)		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{RR-ptn})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.85 (20920)	+0.104 (20410)	} 7.77×10^{-3}
		-0.012 (23370)	
	1.79 (29200)	+0.075 (28700)	
	4.38 (48300)	+5.8 (46500)	7.06×10^{-4}
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{RR-ptn})]\text{Cl}_3$	1.82 (20920)	+0.103 (20410)	} 6.91×10^{-3}
		-0.011 (23470)	
	1.78 (29200)	+0.070 (28700)	} 6.28×10^{-4}
4.34 (48300)	+5.5 (46500)		

表 2-2 (续 3)

trans - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{RR-ptn})_2]$ $(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.92 (20920)	+ 0.271 (19530)	} 3.12×10^{-3}
		- 0.266 (21980)	
	1.92 (28900)	+ 0.234 (28800)	
	4.39 (43700)	+ 14 (43100)	1.25×10^{-4}
cis- Δ - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{RR-ptn})_2]$ $(\text{ClO}_4)_3$	1.88 (20830)	- 0.245 (19380)	} 3.31×10^{-3}
		+ 0.055 (21550)	
	1.85 (28900)	+ 0.098 (28500)	
	4.41 (45000)	+ 10^{sh} (43500)	} 1.32×10^{-4}
		+ 12 (47400)	
cis- Δ - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{RR-ptn})_2]$ $\text{Cl}_3 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$	1.89 (20830)	- 0.220 (19340)	} 3.78×10^{-3}
		+ 0.088 (21510)	
	1.86 (28900)	+ 0.093 (28400)	
	4.41 (45000)	+ 6.9^{sh} (42600)	} 1.51×10^{-4}
		+ 11 (47400)	
cis- Λ - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{RR-ptn})_2]$ $(\text{ClO}_4)_3$	1.90 (20750)	+ 1.01 (20750)	} 3.30×10^{-3}
		+ 0.031 (27600)	
	1.87 (28900)		
	4.42 (45000)	+ 7.9 (43100)	1.32×10^{-4}

表 2-2 (续 4)

$\Lambda - [\text{Co}(\text{t}u)_3](\text{ClO}_4)_3$	1.88 (20450)	+0.081 (18800)	} 5.68×10^{-3}
		-0.117 (21050)	
	1.88 (28500)	-0.018 (28400)	
	4.37 (43300)	-13 (40000)	} 2.27×10^{-4}
		+12 (45300)	
		-9.1 (50500)	

2. CD スペクトル

前に述べたように、 $\Delta\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{]}^{3+}$ の水溶液の CD スペクトルは、その対イオンの種類によつて第一吸収帯領域で大きく変化する。図 2-7 と表 2-2 にこの異性体の種々の塩についての CD データを示す。短波長側の正のバンドは、この錯体の塩化物の結晶の CD スペクトルを解析することにより、 ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$ の遷移 (D_3 対称) であると帰属されている。³³⁾ この正の成分は過塩素酸塩 < ヨウ化物 < 臭化物 < 塩化物の順序でその強度が増大するが、吸収スペクトルは d-d 吸収帯領域においてほとんど同一である。この系列において、すべての陰イオンはマイナス 1 価であり、イオン半径はこの順序で縮小していることから、ここで

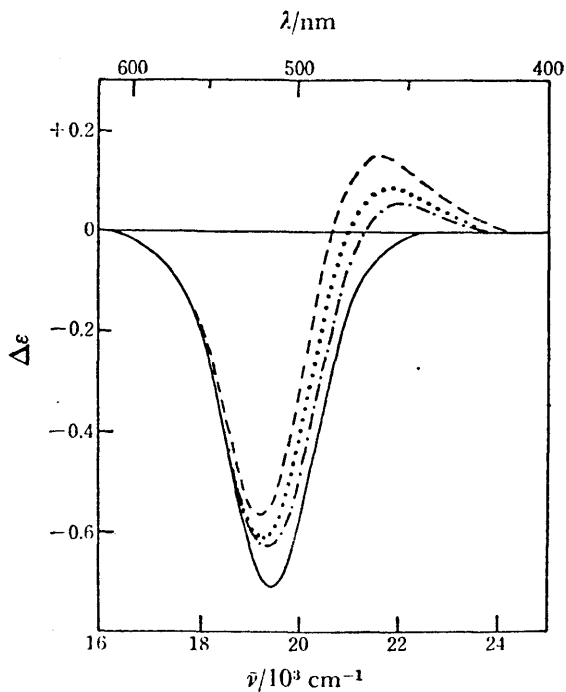


図 2-7.

$\Delta\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{)](ClO}_4\text{)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (—, $3.45 \times 10^{-3} \text{ M}$), $\Delta\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{)]I}_3$ (-.-.-, $3.51 \times 10^{-3} \text{ M}$), $\Delta\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{)]Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (....., $1.75 \times 10^{-3} \text{ M}$), $\Delta\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{)]Cl}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (---, $3.90 \times 10^{-3} \text{ M}$) の水溶液の CD スペクトル (第一吸収帯領域)

観察された CD スペクトルの変化は錯陽イオンと陰イオン間のイオン対生成と関連しているように思われる。

図 2-8 は $\Delta\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{]}^{3+}$ の CD スペクトルが塩化物イオンの濃度により変化する様子を示したものである。測定は 25°C で、 NaClO_4 によりイオン強度を一定 (0.091) に保ち、錯体過塩素酸塩 (2.8 mM) を用いて行った。この錯体の過塩素酸塩は NaClO_4 を 0.5 M まで加えても、その CD スペクトルはほとんど変化しない。田中らの方法³⁴⁾で、 475 nm における CD 強度の変化から、次の平衡に対する会合定数として $K = 13.8$ を得た。

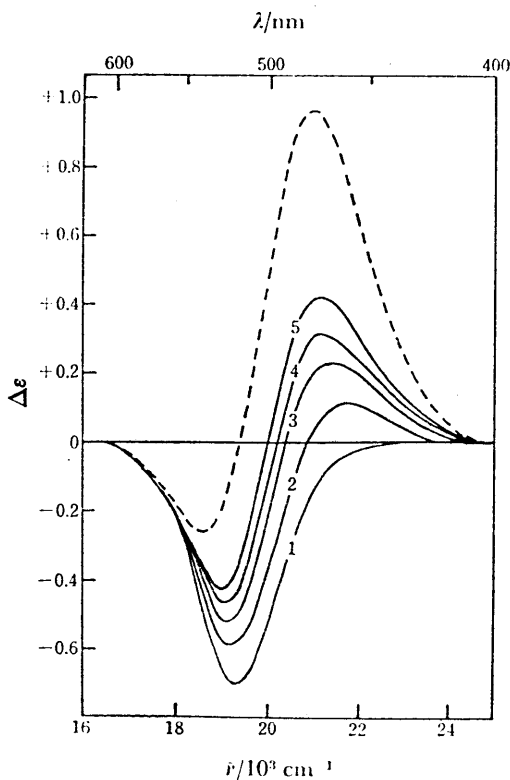
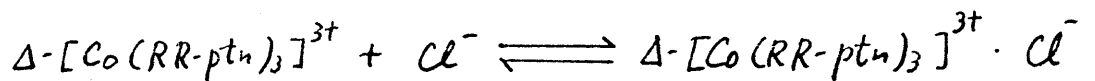


図 2-8

$\Delta\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{](ClO}_4\text{)}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($2.80 \times 10^{-3}\text{ M}$) の CD スペクトルに対する塩化物イオンの影響: 25°C , $I = 0.091$ (NaClO_4).

1. $[\text{Cl}^-] = 0$, 2. $[\text{Cl}^-] = 1.66 \times 10^{-2}$,
3. $[\text{Cl}^-] = 3.33 \times 10^{-2}$, 4. $[\text{Cl}^-] = 4.99 \times 10^{-2}$,
5. $[\text{Cl}^-] = 7.49 \times 10^{-2}\text{ M}$.

計算により求めたイオン対種,

$\Delta\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{]}^{3+} \cdot \text{Cl}^-$ の CD スペクトル (---).

一方, 290 nm における吸光度の変化から同じ系について求めた平衡定数は 12.6 となった。CD および吸光度変化から別々に求めた平衡定数がほとんど同一となったことは, $\Delta\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{]}^{3+}$ の第一吸収帯領域での大きな CD 変化が, 錯イオンと対イオン間のイオン対生成に起因することを強く示唆する。錯体塩化物の水溶液の CD スペクトルが, 錯体濃度に大きく依存する (図 2-9) ことも, この考えに対する傍証といえる。図 2-8 に計算により得たイオン会合種, $\Delta\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{]}^{3+} \cdot \text{Cl}^-$ ($K=13.8$) の CD スペクトルを示す。A₂ 成分が非常に大きくなり, いわゆる主成分の符号は逆転している。

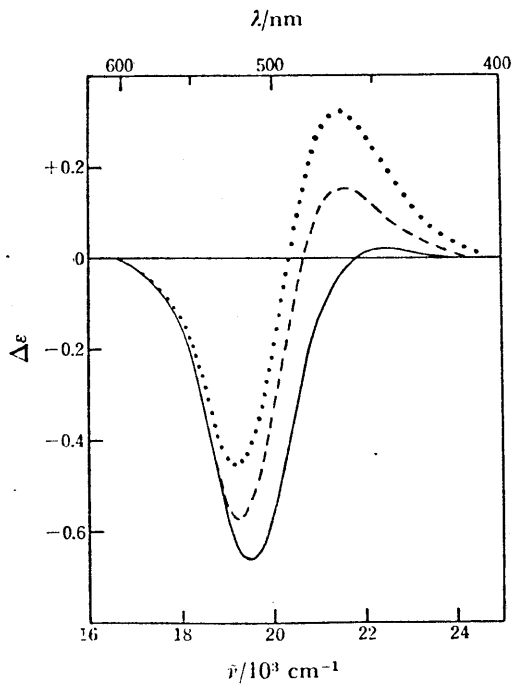


図 2-9

$\Delta\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{]Cl}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ の CD
スペクトルの濃度依存性:

$1.76 \times 10^{-4} \text{ M}$ (——),

$3.90 \times 10^{-3} \text{ M}$ (----),

$1.71 \times 10^{-2} \text{ M}$ (.....).

硫酸イオンの $\Delta\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{]}^{3+}$ の CD スペクトルに及ぼす影響は塩化物イオンのそれと非常に似ており、また、イオン会合種 $\Delta\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{]}^{3+}\cdot\text{SO}_4^{2-}$ の CD スペクトル (図 2-10) は $\Delta\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{]}^{3+}\cdot\text{Cl}^-$ のそれと非常に類似している。CD スペクトル変化から求めた $\Delta\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{]}^{3+}$ と SO_4^{2-} の間のイオン会合定数は、 Cl^- の場合と同一条件 ($I=0.091, \text{NaClO}_4$) で $K=61.7$ であった。ここで得られた値、および塩化物イオンの場合の値 13.8 (または 12.6) は 3価-2価あるいは 3価-1価の系に対するイオン会合定数として妥当なものである。^{34, 35)} 従って、 $\Delta\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{]}^{3+}$ の第一吸収帯領域の CD パターンは対イオン

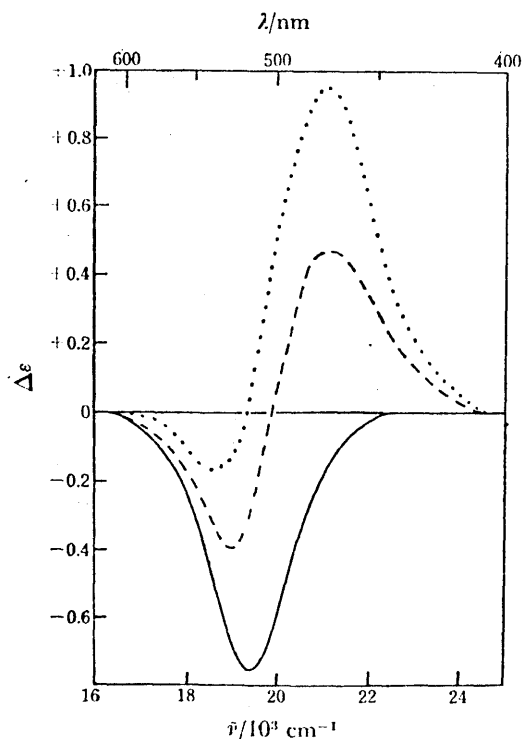


図 2-10.

$\Delta\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{]ClO}_4\text{)}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($3.45 \times 10^{-3} \text{M}$) の水溶液 (—) および $0.1 \text{M Na}_2\text{SO}_4$ (---) における CD スペクトル。
計算により求めたイオン対種、 $\Delta\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{]}^{3+}\cdot\text{SO}_4^{2-}$ の CD 曲線。

の種類に無関係に、イオン対生成により同様の変化をするように思われる。

有機溶媒中では水溶液中にくらべイオン対生成をおこし易いはずである。図 2-11 は Δ -[Co(RR-ptn)₃]Br₃·2H₂O の DMSO 中における CD スペクトルを種々の濃度で測定した結果である。A₂ 成分 (プラス成分) は臭化物イオンを過剰に加えなくとも強く現れ、また、スペクトルは錯体濃度により変化する。錯体塩化物、 Δ -[Co(RR-ptn)₃]Cl₃·2.5H₂O の DMSO 溶液は非常に濃度の低い状態 (6.13×10^{-5} M) で、すでに図 2-8 に示したイオン化合物種に類似した CD ノブーンを与える (図 2-12)。錯体塩化物の濃度が高くなると、

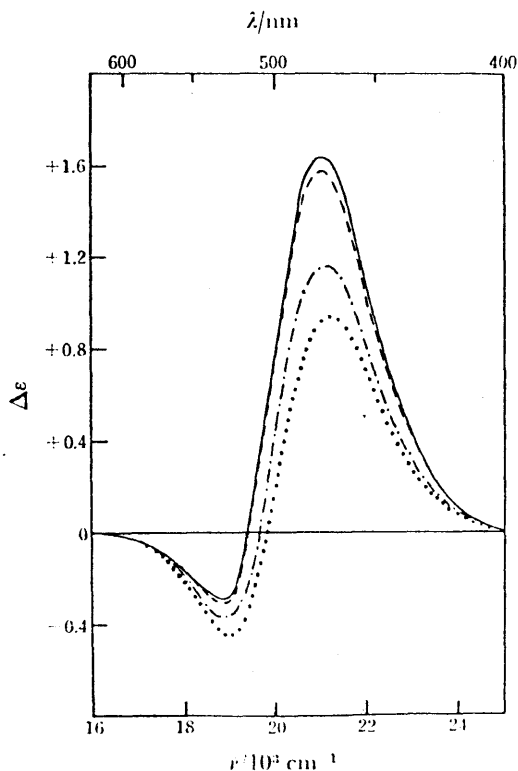


図 2-11

Δ -[Co(RR-ptn)₃]Br₃·2H₂O の DMSO 溶液の CD スペクトル

4.52×10^{-5} M (·····),

2.09×10^{-4} M (-·-·-·-),

1.93×10^{-3} M (----),

9.33×10^{-3} M (—).

臭化物の場合と異なり, A_2 と E の両成分の強度は共にわずかにあるが増大する。錯陽イオンと塩化物イオン間のイオン会合定数は錯陽イオンと臭化物イオン間のそれに比べ大きいことが予想されるから, 上述の錯体塩化物の濃度による CD スペクトルの変化は高次, 例えば 1:2 あるいは 1:3 のイオン会合種の生成によるのかもしれない。錯体過塩素酸塩の DMSO 溶液の CD スペクトルは, 錯体の濃度を 9.75×10^{-3} から $7.05 \times 10^{-5} M$ まで変化させても, 変わらないが, 水溶液ではみられないプラス成分を示す(図 2-12) のが特徴である。この理由については, 現在のところよくはわからないが, 過塩素酸イオンは DMSO 中

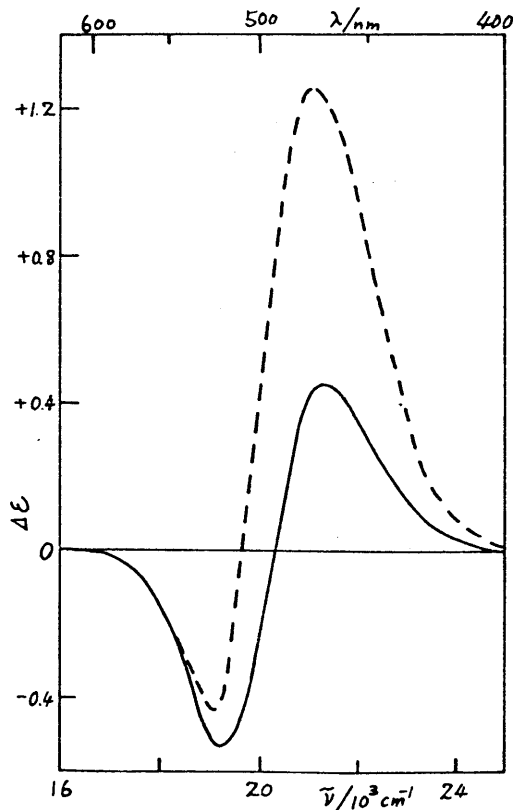


図 2-12

Δ - $[Co(RR-ptn)_3](ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$
 の DMSO 溶液 (—, $2.14 \times 10^{-3} M$)
 および Δ - $[Co(RR-ptn)_3]Cl_3 \cdot 2.5H_2O$
 の DMSO 溶液 (---, $1.79 \times 10^{-5} M$)
 の CD スペクトル

で錯イオンと弱いながらもイオン対生成の能力があることと関係しているように思われる。

Δ -[Co(RR-ptn)₃]³⁺とは対照的に、 Λ -[Co(RR-ptn)₃]³⁺は対イオンの種類、あるいは測定溶媒を変えてもそのCDスペクトルにほとんど変化はみられない。図2-13に示すように Λ 体のCDスペクトルは水、0.2M Na₂SO₄水溶液、DMSO溶液においてほとんど同じであるが、DMSO溶液においてのみ長波長側に負のCDバンドが観測される点に異なる。

リン酸イオン、硫酸イオン、亜セレン酸イオンのような分極しやすいオキソ陰イオンは、トリス(ジアミン)型コバルト(III)錯体

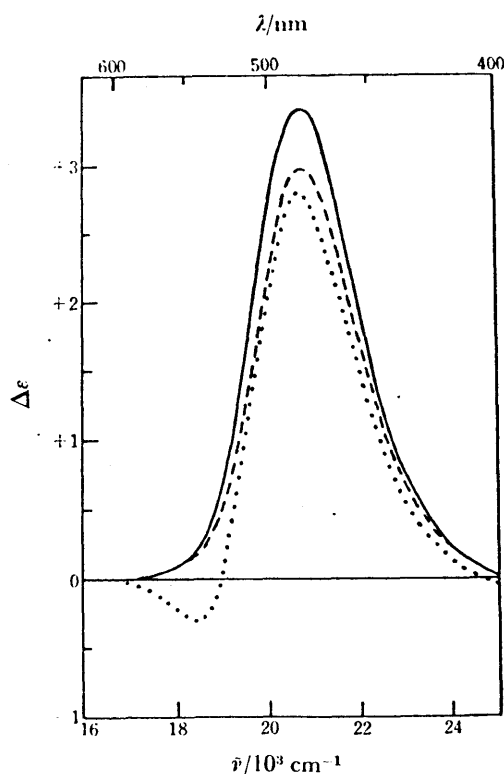


図2-13

Λ -[Co(RR-ptn)₃](ClO₄)₃のCDスペクトル

トル: 水 (—, $2.88 \times 10^{-3} M$),

0.2M Na₂SO₄ (---, $2.88 \times 10^{-3} M$),

DMSO (....., $1.81 \times 10^{-3} M$)

の CD スペクトルに大きな影響を及ぼすことが知られて
 いる。³⁶⁻³⁸⁾ Λ (あるいは Δ)- $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ の CD スペクトルはこれ
 らのオキソ陰イオンを加えることにより敏感に変化する。^{39, 40)}
 塩化物イオンも, Λ - $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ の CD スペクトルに対しオキソ陰
 イオンと同様の効果を示し, 負の A_2 成分は水溶液に比
 べより大きくなり, 一方, これにともなう, 正の E 成分はより
 小さくなる (図 2-14)。Mason ら⁸⁾ は Δ - $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ の CD スペ
 クトルがリン酸イオンあるいは亜セレン酸イオンの添加により,
 固体の Δ - $[\text{Co}(\text{tn})_3]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を KBr disk で測定した結果と
 類似したものに变化することを見出した。結晶中
 ではすべての tn キレート環が chair 配座をとっていることが

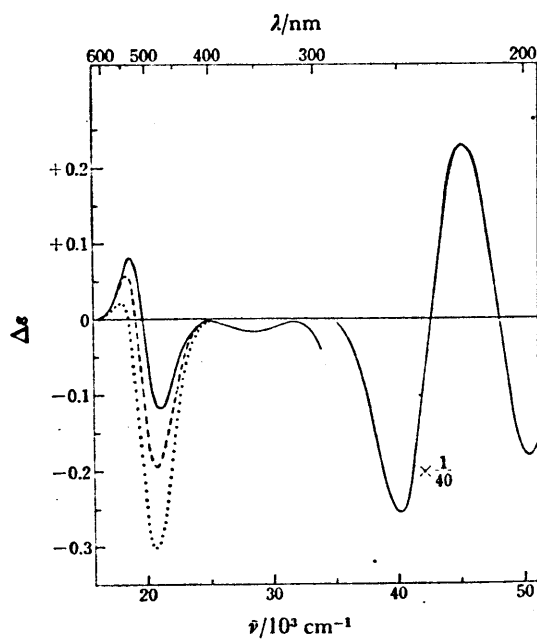


図 2-14

Λ - $[\text{Co}(\text{tn})_3](\text{ClO}_4)_3$ (可視領域
 $5.68 \times 10^{-3} \text{ M}$, 紫外領域 2.27×10^{-4}
 M) の CD スペクトル;
 水 (—), 1 M NaCl (---),
 0.2 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (.....).

知られている⁹⁾のど、彼らはこの現象を $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ 水溶液にオキソ陰イオンを加えることにより、イオン対生成がおこり、tris-chair (chair_3) の配座が安定化された結果であると考へた。しかしながら、 $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ のような配座変換を起し易い錯体の KBr disk による CD スペクトルは、KBr disk 作製の際加える圧力の大きさや、圧力を加える時間等の条件に大きく依存するので、測定には十分な注意が必要である。実際、 $\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{tn})_3]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を Nujol mull 法で測定した場合、第一吸収帯領域には検知できる程の大きさの CD を示さない。このことは、tris-chair 構造は本来、非常に小さな CD しか与えないことを示している。さらに、分子模型を用いた考察によれば $1e1_3$ 型構造 ($\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ あるいは $\Lambda(\delta\delta\delta)$) の場合のみ、錯体の C_3 軸方向に平行なる 3 つの N-H 結合の組が存在し、オキソ陰イオンと都合よく水素結合を介したイオン対を形成することが可能である (図 2-15)。

これに対して、 chair_3 あるいは ob_3 型構造 ($\Delta(\delta\delta\delta)$ あるいは $\Lambda(\lambda\lambda\lambda)$) においては $1e1_3$ 型構造の場合にみられるような錯体の C_3 軸に平行な N-H 結合の組は存在せず、従って水素結合を介したイオン対の生成は困難と思われる (図 2-16)。

このことは、イオン対生成により安定化される構造は Beddoe ら⁸⁾ によつて提案されたような chair_3 ではなく $1e1_3$ 型構造であることを示唆する。

一方、 δ 型のキラルなキレート環による隣接効果が第一吸収帯領域に負のCDを与えること³⁾、および第一吸収帯領域では5負キレート環錯体と同様にCDスペクトルの隣接効果と配置効果の間に加成性が成立することが期待される。従って、 Λ - $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ の負のCDバンドの強度がオキソ陰イオンの存在により増大するのは、イオン対生成により安定化された le_3 型構造($\Lambda(\delta\delta\delta)$)中の δ -skewキレート環の隣接効果とみなされる。オキソ陰イオン以外の他のイオン、例えば塩化物イオンも Λ - $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ のCDスペクトル

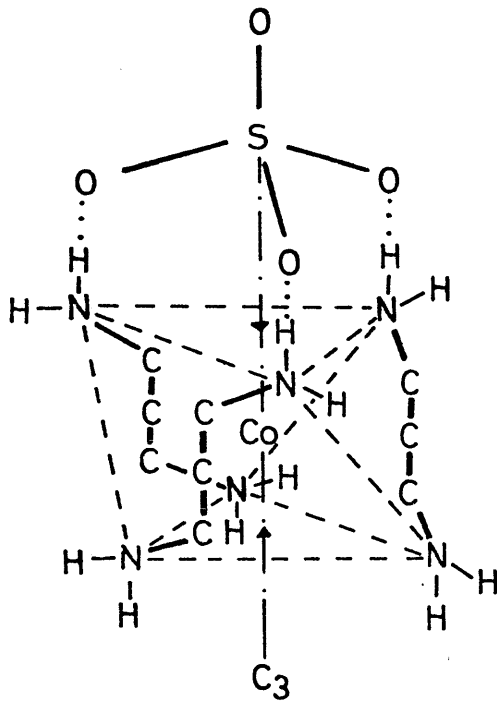


図 2-15

$\Delta(\lambda\text{-skew}_3, le_3)\text{-}[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ と SO_4^{2-} の会合

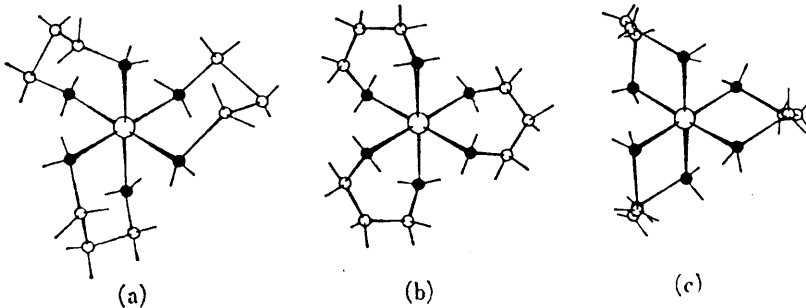


図 2-16

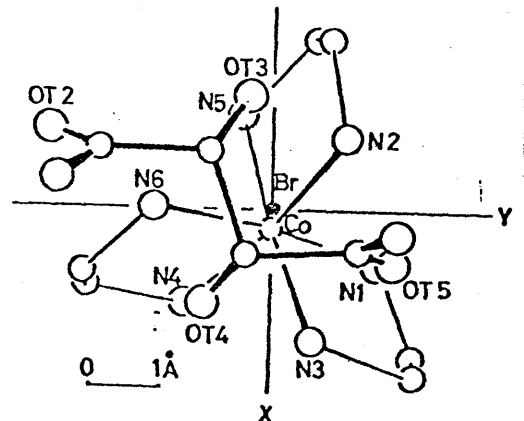
Λ - $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ の構造

- (a) chair₃
- (b) λ -skew₃ (ob₃)
- (c) δ -skew₃ (le_3)

に対し硫酸イオンと同様の効果を示す(図2-13, p.38)
 ことから, この場合もやはり3回軸方向から錯イオンに接近し, イオン対を形成することにより le_3 型構造を安定化させているものと思われる.* このように $[Co(tn)_3]^{3+}$ に陰イオンを加えた場合の CD 変化はイオン対生成による le_3 型構造の安定化, および この配座におけるキラルな skew tn キレート環による隣接効果として説明される. $[Co(tn)_3]^{3+}$ の $chair_3$ と le_3 の間のエネルギー差が非常に小さいことが, 立体配座解析により明らかにされており,²¹⁻²³⁾ 溶液中では両構造間の相互変換は容易であると思われる. これに対し, ob_3 型構造のエネルギーは非常に高く, 通常平衡で存在するとは考えられない.^{22,23)}

同様の議論が溶液中での $[Co(RR-ptn)_3]^{3+}$ の CD 変化についても成立するであろう. 結晶中では Δ および Λ - $[Co(RR-ptn)_3]Cl_3 \cdot nH_2O$ においてキレート環は

* このようにハロゲンイオンが錯体の3回軸方向から接近していることが明らかにされている例として Λ - $[Co(en)_3]Br \cdot d\text{-tart} \cdot 5H_2O$ の X線結晶解析の結果をあげる事ができる.⁵⁸⁾ ここで, $d\text{-tart}^{2-}$ および Br^- はそれぞれ, 3つのアミ基から成る面に接近している. 従って, 錯イオンは Br^- と $d\text{-tart}^{2-}$ による3回軸の上下からはさまれていることになる.



すべて λ -skew 配座をとっている。^(18, 19) 一方, 前にも述べたように, 溶液中で他の配位子との立体相互作用が大きい場合には, RR-ptn キレート環は λ -skew 配座よりもむしろ, 一方のメチル基が axial に配向した chair 配座を好む傾向がある。図 2-2 (p. 13) の結晶解析結果からもわかるように, $\Delta(\text{lel}_3)\text{-[Co(RR-ptn)}_3]^{3+}$ は $\Lambda(\text{ob}_3)\text{-[Co(RR-ptn)}_3]^{3+}$ に比べ配位子間の二みあいはずらと小さく, λ -skew 配座から chair あるいは λ -skew と chair の中間的配座への変換は容易におこるように思われる。他方, $\Lambda(\text{ob}_3)$ 体は配位子間の二みあいが大きく, 他の配座への変換は困難であろう。もし, $\Delta\text{-[Co(RR-ptn)}_3]^{3+}$ の配座が溶液中において λ -skew₃ と他の配座, 例えは chair を含む配座間の平衡で存在するならば, 陰イオンを加えることにより生じる CD 変化は $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ の場合と同様, イオン対生成による配座平衡の変化による効果と考えることができる。すなわち, 陰イオンを過剰に加えることにより, lel_3 型構造 ($\Delta(\lambda\lambda\lambda)$) がイオン対生成により安定化され, これに伴い λ -skew 配座による隣接効果が増大され, フォースバンドとして第一吸収帯領域の CD スペクトルにあらわれる (図 2-8. p. 33, 図 2-10 p. 35) と考えられる。この解釈は Nujol mull 法で測定した $\Delta(\text{lel}_3)\text{-[Co(RR-ptn)}_3]\text{Cl}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ の CD スペクトルが, イオン対種 $\Delta\text{-[Co(RR-ptn)}_3]^{3+} \cdot \text{Cl}^-$ の CD スペクトルと非常に類似している

ことからも支持される。

一方、 Λ - $[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3]^{3+}$ において陰イオンとのイオン対形成に有利と考えられる δ -skew (lel) 配座は2つのメチル基が共に axial 配向をとるため生成は困難と考えられる。したがって、陰イオンの添加による Λ 体の CD 変化が小さいのは、配位子間の二みあいが大きく strain がかけた構造ではあるが λ -skew₃ (ob₃) 以外への配座変換は困難なためと考えられる。

Δ -および Λ - $[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3]^{3+}$ でみられると同様の CD 変化の差が、cis- Δ -および cis- Λ - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{RR-ptn})_2]^{3+}$ に陰イオンを加えた場合にもみられる。図 2-5 (p.26), 図 2-6 (p.26) に示すように、cis- Δ 体の第一吸収帯領域のプラスの CD バンドは硫酸イオンを加えることにより強度が増大するのに対し、cis- Λ 体の CD 変化は無視できる程度である。また、cis- Δ 体の塩化物水溶液の CD スペクトルは過塩素酸塩のそれとは異なる (表 2-2)。cis- Δ -および cis- Λ - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{RR-ptn})_2]^{3+}$ の構造はそれぞれ、 Δ -および Λ - $[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3]^{3+}$ の構造と対応させて考えることができる。cis- Δ 体では RR-ptn キレート環は配位子間の二みあいの大きい cis- Λ 体にくらべて配座変換し易いと予想される。したがって、硫酸イオンを加えることにより、cis- Δ 体は Δ - $[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3]^{3+}$ の項で述べたと同様の機構でイオン対を形成し、lel₂ 型構造 (Δ (λ -skew₂)) を安定化させるであろう。この場合、水素結合に適

した3個のN-H結合は、2つのRR-ptnと1つのアンモニア配位子により与えられる。cis-Λ体は $\Lambda\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{]}^{3+}$ におけるかさ高いRR-ptnキレートの一つが2分子のアンモニアによって置換されているため、いく分混みあいは小さいはずであるが、やはりイオン対効果によるCD変化は小さい(図2-6, p.26)。

$\text{trans-[Co(NH}_3\text{)}_2\text{(RR-ptn)}_2\text{]}^{3+}$ のCDスペクトルは、水溶液、0.2M Na_2SO_4 水溶液、DMSO溶液において、それほど大きな差はないが、後の2つの溶液では第一吸収帯領域のプラスのバンドの強度増加、およびマイナスのバンドの強度減少がみられる(図2-17)。図2-18の $[\text{Co(NH}_3\text{)}_4\text{]}^{2+}$

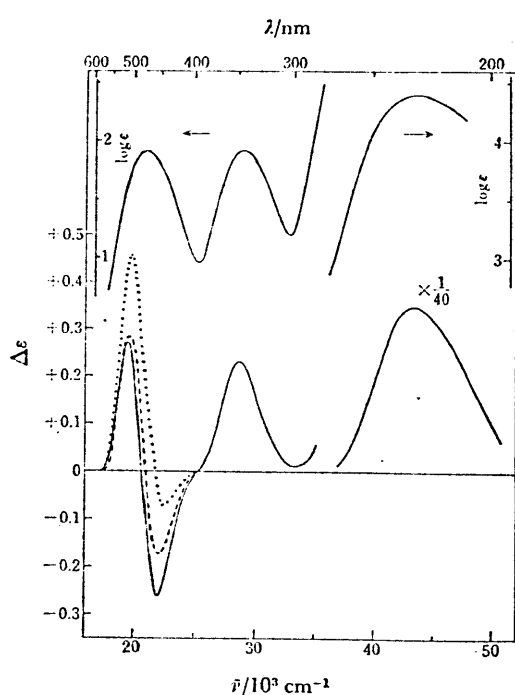


図2-17

$\text{trans-[Co(NH}_3\text{)}_2\text{(RR-ptn)}_2\text{](ClO}_4\text{)}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ の吸収およびCDスペクトル
(可視領域 $3.12 \times 10^{-3} \text{ M}$, 紫外領域 $1.25 \times 10^{-4} \text{ M}$)
水(—), 0.2M Na_2SO_4 (---),
DMSO(.....).

$(RR-ptn)]^{3+}$ の CD スペクトルも同様な小さな変化を示す。このように、 $0.2 M Na_2SO_4$ 水溶液 あるいは DMSO 溶液においてプラスの CD バンドの強度が増大する傾向は $\Delta-[Co(RR-ptn)_3]^{3+}$ あるいは $cis-\Delta-[Co(NH_3)_2(RR-ptn)_2]^{3+}$ の場合と同じであるが、増大の程度は小さい。 $trans-[Co(NH_3)_2(RR-ptn)_2]^{3+}$ および $[Co(NH_3)_4(RR-ptn)]^{3+}$ における RR-ptn プレート環は、混みあいの激しい tris 型錯体、あるいは cis-bis(RR-ptn) 型錯体にくらべ、配座の変換をし易いように思われる。またさらに、 $[Co(NH_3)_{2n}(RR-ptn)_{3-n}]^{3+}$ ($n=0, 1, 2$) の系列の錯体においては、錯イオンと硫酸イオンとの間のイオン対生成能力に大きな差はないと考えられる。

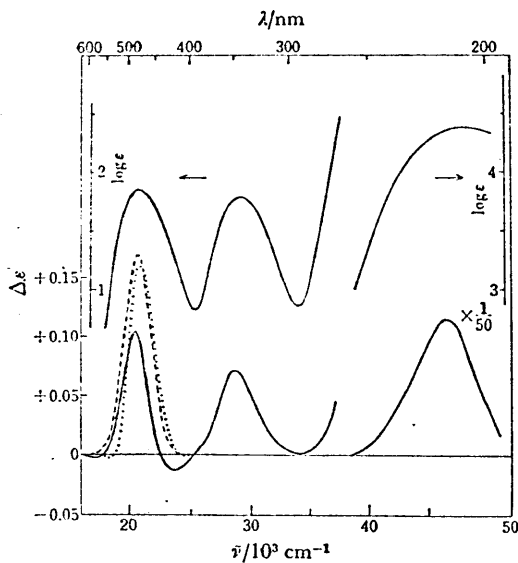


図 2-18

$[Co(NH_3)_4(RR-ptn)](ClO_4)_3 \cdot H_2O$ の吸収および CD スペクトル
 水 (—, 可視領域 $7.77 \times 10^{-3} M$,
 紫外領域 $7.06 \times 10^{-4} M$), $0.1 M$
 Na_2SO_4 (---, $7.77 \times 10^{-3} M$),
 DMSO (....., $4.59 \times 10^{-3} M$)

ところが、分子模型を用いた考察によれば、trans錯体においては、 λ -skew配座をひずませることはなく、3つのN-H結合の組を使、硫酸イオンと有効に水素結合を形成することはできない。従、硫酸イオン対生成による λ -skew配座の安定化は小さいであろう。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{RR-ptn})]^{3+}$ においては λ -skew配座にあるRR-ptnキレート環の1つのN-H結合と、2つのアンモニア分子のN-H結合による合計3つのN-H結合の水素と硫酸イオンとの間で有効な水素結合を形成することは可能であるが、またfacialに配置した3つのアンモニア分子によ、とも同様な2組のN-H結合の組をつくることはでき、これらの水素原子は硫酸イオンと水素結合することは可能である。しかしながら、後者の場合には、イオン対生成によるRR-ptnキレート環の λ -skew配座への安定化は期待できない。このため、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{RR-ptn})]^{3+}$ における硫酸イオン添加によるCD変化の程度は小さいと思われる。

トリス(ジアミン)錯体にオキソ陰イオンを加えた場合のCD変化に対する説明は、ここで述べた配座変換の他にもいくつか提案されている。

Masonら³⁶⁾はイオン会合により、紫外部に電荷移動吸収帯(イオン会合帯)が出現し、この吸収帯とd-d吸収帯

との相互作用により CD 変化が生じると考えた。実際、光学活性な $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ に PO_4^{3-} を加えるとイオン会合吸収帯に対称して、新しく CD バンドが現れる。一方、本研究でみられた CD 変化はほとんど第一吸収帯領域に限られており、第二吸収帯や会合吸収帯領域に顕著な変化がみられないことから、この系においては吸収帯間の相互作用は CD 変化に対し大きな寄与をしていないように思われる。

Sarneski ら⁴¹⁾ は CD 変化の原因はイオン対生成により、新たに不斉窒素原子が生じるためであると考えた。

$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ と Cl^- 間のイオン会合定数は 2.9 (UV 法, $I=0.07$)³⁴⁾ と測定されており、 $\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3]^{3+}$ と Cl^- 間のイオン会合定数 12.6 (UV 法, $I=0.09$) より小さいが、これらの系ではいずれの場合も錯体の C_3 軸方向に平行なアミン水素と Cl^- の間で水素結合が形成されるであろう。すなわち、いずれの系においても同種の不斉窒素が生成するはずである。ところが、 $\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ に Cl^- を加えても $\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3]^{3+}$ の場合と異なり、第一吸収帯領域の 2 つの成分 (E および A_2) は共にわずかに (2M の Cl^- 濃度で錯体の旋光強度は約 10%) 増大するにすぎない。⁴²⁾

従って、イオン対生成による不斉窒素原子の生成が CD 変化の原因であると考えれば、 $\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ と $\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3]^{3+}$ の

CD スペクトルに対する塩化物イオンの効果が、全く異なることを説明できない。よ、 ϵ , δ 6 員環の RR-ptn キレートの場合には 5 員環の en キレートとは異な、た CD 変化の原因が存在すると考えざるを得ない。

以上の考察から、RR-ptn, tn 等 6 員ジアミンキレート錯体に限、 ϵ といえば、配位子の配座変換こそが第一吸収帯領域の CD 変化に最も大きく寄与してゐるものと結論するこゝができる。

6 員ジアミンキレート環を含むコバルト(III)錯体間で、CD スペクトルにおける配置効果と隣接効果間の加成性の成立がみられないのも 6 員キレート環が配座変換を起し易いためであると考えられる。つまり、ジアステレオマー間。例えば Δ -および Λ -[Co(RR-ptn)₃]³⁺ 間においてはキレート環の安定配座(配座平衡)が異なるため、隣接効果も異な、たものとなり、この結果、これらの錯体間では配置効果と隣接効果間の加成性が成立してゐないように観測されるわけである。

IV. 結 論

一 系列の錯体 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_{2n}(\text{RR-ptn})_{3-n}]^{3+}$ ($n=0, 1, 2$) を合成した。この中で $\text{cis-}\Delta$, $\text{cis-}\Lambda$ および trans-

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{RR-ptn})_2]^{3+}$ は新化合物である。配位子間の
 二みあいの差の大きい一対のジアステレオマー、 Δ -および
 Λ - $[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3]^{3+}$ の CD スペクトルに対する共存イオンの影響
 を研究した結果、二みあいの小さいと考えられる Δ 体にお
 いて顕著な CD 変化が認められた。この変化のパターン
 (第一吸収帯短波長側のプラス成分の増大) は硫酸イオン
 とハロゲンイオンにおいて同じであった。 Δ 体過塩素酸塩
 に塩化物イオンを加えた場合の CD 変化より求めた
 イオン会合定数が吸光度変化より求めた会合定数とほぼ
 一致することから、CD 変化がイオン会合に起因していること
 が明らかにされた。RR-ptn キレート環は他の配位子との
 立体反撥が小さい時には、一方のメチル基が *axial* に
 配向した *chair* 配座をとる傾向があることが知られて
 いる。したがって、比較的キレート間の二みあいの小さい
 Δ 体においては λ -skew (又つメチル基は共に *equatorial*)
 と *chair* 配座との平衡にあると予想される。分子模型
 を用いた考察によれば、 Δ 体のアミ基の水素と錯体
 の 3 回軸方向から近づくオキソ陰イオンの酸素間で有効
 に水素結合を形成するためには RR-ptn キレート環は
 λ -skew₃ (*le*₃) 構造をとる必要がある。したがって、イオン
 対形成により λ -skew 配座が安定化され、その隣接効
 果 CD (第一吸収帯領域にプラスの主成分を示す)

が顕著になると考えられる。 Cl^- の影響がオキソ陰イオン(SO_4^{2-})のそれと類似していることから、 Cl^- もオキソ陰イオンと同様、錯体の3回軸方向から接近してイオン対を形成することにより、 λ -skew₃(le₃)構造を安定化させるものと考えられる。一方、 Λ -[Co(RR-ptn)₃]³⁺のCDスペクトルが共存イオンによる影響をほとんど受けないのは、キレート間の二みあいが大きく strain がかかった構造ではあるが、 λ -skew₃(ob₃)以外への配座変換が困難なためと考えられる。 Δ -および Λ -[Co(RR-ptn)₃]³⁺間でCDスペクトルにおける配置効果と隣接効果間の加成性が成立しないのも両異性体間で配座平衡が異なるためと考えられる。

Δ -および Λ -[Co(RR-ptn)₃]³⁺で見られると同様のCD変化の差が cis- Δ -および cis- Λ -[Co(NH₃)₂(RR-ptn)₂]³⁺に陰イオンを加えた場合にも観測され、この現象もまた上述と同様の機構により説明される。

[Co(NH₃)₄(RR-ptn)]³⁺ および trans-[Co(NH₃)₂(RR-ptn)₂]³⁺のCDスペクトルにおいては共存イオンによる大きな影響はみられない。分子模型による考察からも明らかのように、これらの錯体においてはイオン対形成により、強く λ -skew配座が安定化されることがないためと思われる。

以上のように RR-ptn キレートを含むコバルト(Ⅲ)錯体の共存イオンによる CD 変化は イオン対形成によりキレート環の配座平衡が変化するためであるとしてすべて説明される。

第3章

(S)-1,3-ブタンジアミン あるいは (S)-1-フェニル-1,3-
プロパンジアミンを含むコバルト(III)錯体の吸収
およびCDスペクトルと立体配座

I. 序

前章では (R,R)-2,4-ペンタンジアミン (RR-ptn) を含むある種のコバルト(III)錯体の CD スペクトルが, 共存イオン等の影響により大きく変化することを見出した。そして, その変化の原因について キレート環の配座平衡 (λ -skew \rightleftharpoons chair) がイオン対生成により変化するためであることを明らかにした。RR-ptn キレートは λ -skew 配座をとる場合のみ, 2つのメチル基が equatorial に配向する (図 2-1)。六配位八面体のような配位子間の相互作用が大きいと考えられるような構造においてさえ, RR-ptn キレートの一部が1つのメチル基が axial 配向をとる chair 配座をとり得るという事実は, 6員キレート環における chair 配座の安定性の高さを示していると考えられる。

そこで次に, メチル基あるいはフェニル基を一つだけ有するキレート配位子である (S)-1,3-ブタンジアミン (S-bn) および (S)-1-フェニル-1,3-プロパンジアミン (S-phtn) をとりあげ, 6員キレート環の配座平衡に対するメチル基あるいはフェニル基の影響を, RR-ptn の場合と比較してみることにした。S-bn キレートは chair あるいは δ -skew 配座においてメチル基が equatorial に配向する (図 3-1)。上述の RR-ptn 錯体における結果から, S-bn キレートの安定配座は chair であると考えられる。実際, X 線結晶解析の

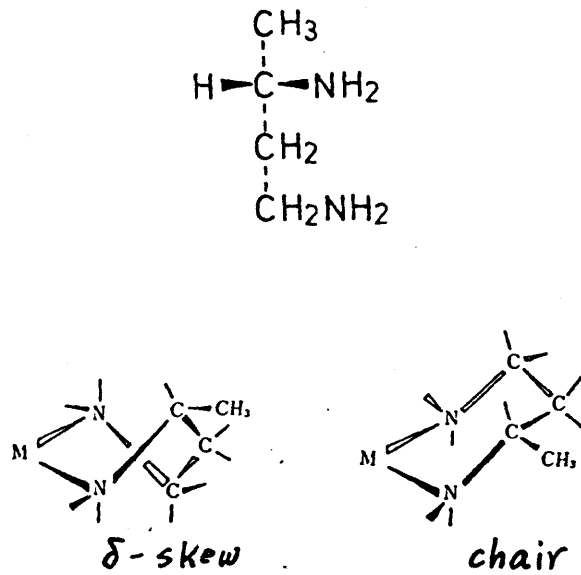


図 3-1. (S)-1,3-ブタンジアミン (S-bn) の絶対配置と S-bn キレート の立体配座

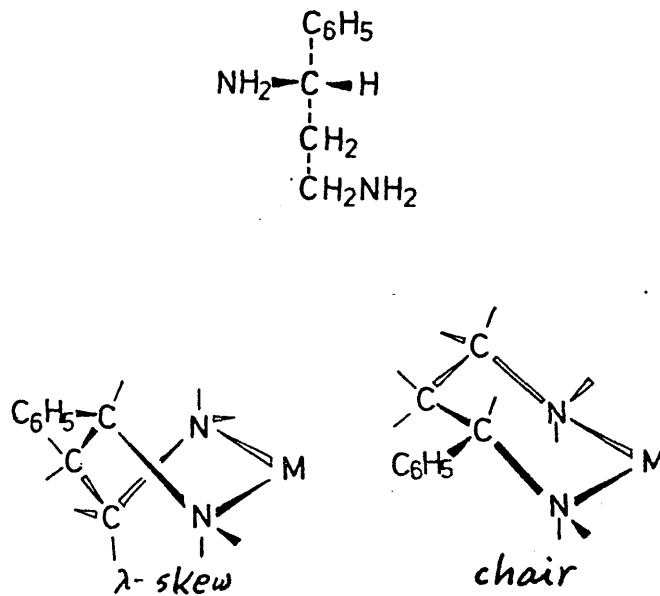


図 3-2. (S)-1-フェニル-1,3-ブタンジアミン (S-phen) の絶対配置と S-phen キレート の立体配座

結果, ビス(1,3-ブタンジアミン)銅(II) 錯体ではキレート環は chair 配座であることが明らかにされている。⁴³⁾

また一方, S-ptn キレート環は chair あるいは λ -skew 配座^{*}において $\text{Fe} = \text{N}$ 基が equatorial に配向するか (図 3-2), 安定配座は同様に chair であると思われる。

しかしながら, $[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3]^{3+}$ の両異性体 (Δ および Λ) 間でみられたように, S-bn および S-ptn のトリス型コバルト(III) 錯体のような配位子間の相互作用の大きな錯体中では, 異性体により配座間の平衡は異なることが予想される。従って, $[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ あるいは $[\text{Co}(\text{S-ptn})_3]^{3+}$ の各異性体における安定配座の相違が異性体間の熱力学的な安定性, 吸収および CD スペクトルにいかに関与されるかを研究すると同時に, $\text{M} = \text{N}$ 基と $\text{Fe} = \text{N}$ 基の相違が以上の性質にどのような影響を与えるかを研究するのは興味深い。また, 共存イオン, 測定溶媒の種類などにより,

* 絶対配置の R, S 表示法は Cahn⁴⁴⁾ によつて提案されたもので, その順位規則 (sequence rule) に従うと, 図 3-1 および 図 3-2 の bn および ptn はそれぞれ L- および D-アミノ酸に対応するものではあるが共に S の絶対配置であると表示される。このような理由から, S-bn および S-ptn は chair 配座の他にそれぞれ δ -skew および λ -skew 配座をとり得るようになる。

吸収および CD スペクトルがどのように変化し、その変化が立体配座とどのような関係をもつかを考察してみることにする。

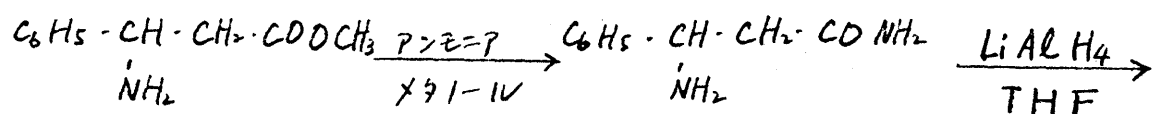
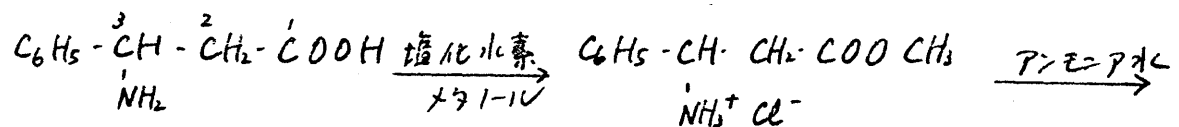
II. 実験

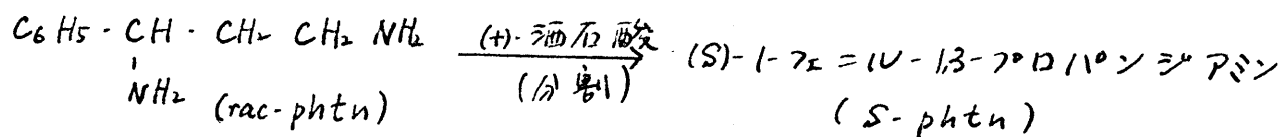
1. 配位子 (S)-1,3-ブタンジアミンの合成

1,3-ブタンジアミン (bn) は Strack⁴⁵⁾ の方法により 3-イミ1ブタンニトリル, $\text{CH}_3-\underset{\text{NH}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CN}$ を合成し、これをナトリウム-アルコールで還元することにより得られた。酸性 (+) 酒石酸塩の分別結晶により (+)-bn を純粋に得た。⁴⁶⁾ (S)-グルタミン酸から (+)-bn が化学的に誘導できることから、(+)-bn の絶対配座は S であることが明らかにされている。⁴⁶⁾ この塩酸塩, S-bn·2HCl を錯体合成の原料とした。

2. 配位子 (S)-1-フェニル-1,3-プロパンジアミンの合成

次のような経路で配位子の合成・分割を行った。





次に各段階の操作について少し詳しく記すことにする。

2-1. 3-フェニル-3-アミノプロパン酸メチルエステル塩酸塩の合成

3-フェニル-3-アミノプロパン酸を文献の方法⁴⁷⁾に従ってマロン酸、酢酸アンモニウムおよびヘンズアルテヒドから合成した。このアミノ酸43gをメタノール260 cm³に懸濁させ、室温で塩化水素ガスを通じる。3時間還流したのち減圧下でメタノールを蒸発させるとアミノ酸のメチルエステル塩酸塩が白色結晶として得られる。収量60g

2-2. 3-フェニル-3-アミノプロパン酸メチルエステルの合成

メチルエステル塩酸塩60gを水300 cm³に溶かし、28%アンモニア水約20 cm³を滴下し、微アルカリ性にする。ベンゼン500 cm³でメチルエステルを抽出し、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥する。ロータリーエバポレーターでベンゼンを留去し残液を冷却するとメチルエステルが結晶化する。収量30g。

2-3. 3-フェニル-3-アミノプロパンアミドの合成

メタノール500 cm³を0°Cに冷却し、アンモニアガスを飽和するまで通じる。これに、メチルエステル30gを加え、室温で

4日間 反応させたのち、減圧下で溶媒を留去すると目的の amino acid amide が結晶化する。ベンゼン 200 cm^3 より再結晶する。収量 19 g 。

2-4. 1-フェニル-1,3-プロピオンジアミンの合成

乾燥したテトラヒドロフラン (THF) 330 cm^3 に LiAlH_4 15 g を懸濁させ、ここに amino acid amide 15 g を固体のまま少量ずつ加える。混合液を還流下 24時間かくはん反応させる。氷冷し、十分にかくはんしながら水 30 cm^3 を中、くり滴下する。そののち、室温で約 2時間かくはんをつづける。一晩放置後、スラリーを濾過し、残渣を THF 150 cm^3 で 3回還流 (各 1時間) して吸着物を抽出する。濾液と抽出液を一語にして、濃塩酸 30 cm^3 を加えるとオイルが生成する。減圧濃縮し、残ったオイル状物質は濃い NaOH 水溶液を冷却しつつ加えると、目的のジアミンがオイル状に浮かぶ。一度濾過して生じた NaCl を除いたのち、エーテル 400 cm^3 でジアミンを抽出する。エーテル抽出液に固体 KOH を加え乾燥する。 KOH を濾過して除き、ロータリー・エバポレーターでエーテルを留去させ、残液を減圧蒸留する。 $155^\circ\text{C} / 2700 \text{ Pa}$ 収量 10 g

2-5. 1-フェニル-1,3-プロピオンジアミンの分割.

1-フェニル-1,3-プロピオンジアミン (phtn) 13.5 g (0.09 mol) を水 20 cm^3 で希釈し、(+)-酒石酸 27 g (0.18 mol) の水溶

液 (50 cm³) と混合する。一晩冷蔵庫中で冷却すると針状の結晶が析出する。少量のエタノール-水 (1:1) 混合液で洗う。収量 20 g。

水 50 cm³ で再結晶する。収量 8.3 g。一回の再結晶で分割は完全である。難溶性のアステロマー 8.3 g (0.018 mol) を水 10 cm³ にとかし、ここには KCl 2.7 g (0.036 mol) を含む水溶液 (15 cm³) を加える。沈殿した (+)-酒石酸水素カリウムを濾過し、冷水 10 cm³ で洗う。濾液および洗液を減圧濃縮し、エタノールおよびアセトンを加えてジアミンの塩酸塩を結晶化させる。濾過し、アセトンで洗う。

収量 3.7 g。 $[\alpha]_D = +9.06^\circ$ ($c = 0.01357 \text{ g/cm}^3$ 水, 10 cm セル)

ジアミンの絶対配置を知るために 3-フェニル-3-アミノプロパン酸を文献の方法⁴⁸⁾に従いホルミル化し、キニシンとアステロマーを形成した。易溶性のアステロマーから (-)-3-フェニル-3-アミノプロパン酸を回収した。このアミノ酸の (-)-体の不斉炭素まわりの絶対配置は S であることがすでに知られている。⁴⁹⁾ この (-)-体アミノ酸を原料としてアミノ酸のラセミ体の場合と同様にジアミンを合成した。この (S)-ジアミン塩酸塩の水溶液は右旋性を示した。従って、難溶性の (+)-酒石酸とのアステロマーから得られたジアミンの不斉炭素も S 配置と結論される。

3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{S-bn})](\text{ClO}_4)_3$ の合成

$\text{S-bn} \cdot 2\text{HCl}$ 2.3 g (14 mmol) を水 20 cm^3 に溶かし、
 Na_2CO_3 1.5 g (14 mmol) を加える。ここには $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]$ ⁽⁴⁸⁾
 4.3 g (14 mmol) を加え、80°C に加熱する。加熱開始約10分
 後に錯体は完全に溶けるが、時々かくはしつつか、さら
 に約5時間反応させる。室温まで冷却してから、マトリ
 200 cm^3 を加え $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_2(\text{S-bn})]$ と思われる黄色の
 沈殿を遠心分離により得る。エーテルで洗ったのを風乾
 する。この錯体を 47% HBr 約 20 cm^3 に溶かし、室温
 で1日反応させる。濾過して黄緑色の $\text{trans-}[\text{CoBr}_2(\text{NH}_3)_2$
 $(\text{S-bn})]\text{Br}$ の結晶を得る。アセトンで洗う。収量約 0.2 g。
 液体アンモニア 10 cm^3 に $\text{trans-}[\text{CoBr}_2(\text{NH}_3)_2(\text{S-bn})]\text{Br}$ 0.2 g を加
 えると直ちに反応してかき色の溶液となる。アンモニアを
 蒸発させたのち、得られた錯体を水に溶かす。これを、
 SP-セフテックスカラムに通し、0.2 M Na_2SO_4 水溶液で溶
 離すると、わずかな赤色の副生物と、目的錯体の黄色
 バンドが別々に溶離される。この黄色部分のみを集め、
 水で希釈し、再度 SP-セフテックスに吸着させる。1.5 M
 の NaClO_4 で溶離すると、溶出液中で直ちに錯体は
 結晶しはじめる。濾過し、結晶を少量の水で洗う。

4. $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{S-bn})_2]\text{Cl}$ の合成

$S\text{-bn}\cdot 2\text{HCl}$ 4.8 g (30 mmol) の水溶液 (50 cm³) に Na_2CO_3 3.1 g (30 mmol) を加える。こゝへ $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 6.1 g (15 mmol) の水溶液 (40 cm³, 一部溶けきらない) を加え 70°C で 3 時間 反応させ黄色の $\text{trans-}[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{S-bn})_2]^+$ 水溶液を得る。室温まで冷却したのち濃塩酸 50 cm³ をゆくり加え、ついで 70°C で 2 時間 反応させると赤紫色の溶液となる。D-タリ-エバポレーターで濃縮すると目的の緑色の錯体が結晶する。濾過し、エタールで洗う。

5. トリス (1*S*)-1,3-ブタンジアミン) コバルト (III) 錯体の合成

$\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{S-bn})_2]\text{Cl}$ の Cl を S-bn で置換する方法と, Co(II) から出発し, 空気酸化により直接 トリス体の合成を行う方法の 2 種の方法により錯体を合成した。

a. 置換合成法

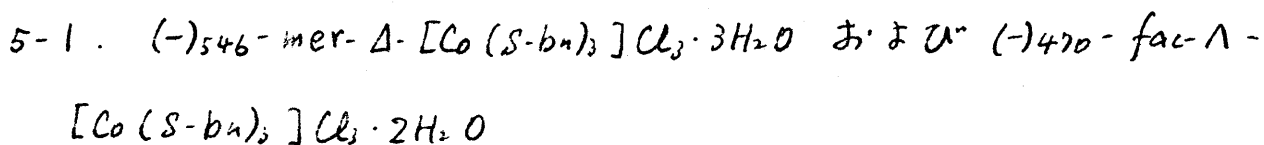
$\text{S-bn}\cdot 2\text{HCl}$ 0.4 g (2.5 mmol) を ナトリウム ユラート 0.22 g (4 mmol) を含むエタール (3 cm³) に懸濁させ, よくかくはんする。こゝへ $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{S-bn})_2]\text{Cl}$ 0.69 g (2 mmol) の DMSO 溶液 (30 cm³) を加える。混合液を室温で 1 日 かくはんして反応させたのち, 1 dm³ の水で希釈し, SP-セフティクス カラム (φ 2.7 × 120 cm) にその一部を通す。吸着した錯体を 0.2 M $\text{Na}_2[\text{Sb}_2(\text{H-tart})_2]$ 水溶液で溶離すると, カラム上に 3 つのバンドが現れるので, こゝを溶離順に I, II, III

と命名する。これらは mer- Δ (I), fac- Δ (II) および mer- Λ と fac- Λ の混合物 (III) であった。バンド III 部分の溶出液を水で希釈し, 再度 SP-セフテックスに吸着させ, 0.2 M Na_2SO_4 水溶液で展開した。2つの異性体 fac- Λ (III A) と mer- Λ (III B) がこの順序で別々に溶離された。生成比は mer- Δ (I) : fac- Δ (II) : fac- Λ (III A) : mer- Λ (III B) = 2 : 1 : 1 : 2 であった。

b. 空気酸化法

S-bn \cdot 2HCl 1.0 g (6.2 mmol) をナトリウムメタレート 0.66 g (12 mmol) を含むメタール溶液 (6 cm³) に加えかくはんする。これに $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.55 g (19 mmol) の DMSO 溶液 (30 cm³) に加え, さらに活性炭 0.3 g を加え室温で 5 時間空気酸化する。活性炭を濾過して除き, 濾液を水で希釈し, SP-セフテックスに吸着させ, 2 と同様にカラムクロマトグラフィーを行った。生成比は mer- Δ : fac- Δ : fac- Λ : mer- Λ = 1 : 2 : 4.2 : 13.7 であった。

各異性体を含む溶出液を水で希釈し, SP-セフテックスカラムに通し錯体を吸着させ, 次のような方法で単離した。



錯体を吸着したカラムを 10⁻² M HCl で十分洗ったのち,

1.0 M HCl で溶離する。溶出液を P_2O_5 と NaOH を入れた減圧デシケータ中でほとんど乾固するまで濃縮する。

エタールを加えて生じた橙色結晶を濾過し、エタールで洗う。

5-2. $(+)_{546}\text{-mer-}\Lambda\text{-[Co(S-bu)}_3\text{]Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

錯体結晶化のためにエタールではなくメタールを加えた点以外は、上の mer- Δ および fac- Λ と同じ方法を用いた。

5-3. $(+)_{470}\text{-fac-}\Delta\text{-[Co(S-bu)}_3\text{]Cl}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

錯体の濃水溶液は、通常用いられる有機溶媒を加えても結晶化しないので、溶出液を乾固し残渣を測定に用いた。

5-4. mer- Δ , fac- Δ , mer- Λ - $[\text{Co(S-bu)}_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および fac- Λ - $[\text{Co(S-bu)}_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

吸着した錯体を 1.5 M NaClO_4 水溶液で溶離し、溶出液をロータリーエバポレーターで濃縮した。生じた橙色結晶を濾過し、エタールで洗った。

6. $[\text{Co(NH}_3)_4(\text{S-phtn})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の合成

S-phtn 0.75 g (5 mmol) を DMSO 10 cm^3 に溶かし、 $[\text{Co(NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3$ 2.3 g (5 mmol) の DMSO 溶液 (40 cm^3) に加える。室温で3日間反応させたのち、約 1 dm^3 の水で希釈し、濃塩酸を加えわずかに酸性 (pH ~ 3) にしたのち、

SP-セフアテックス カラム (φ2.7 x 5 cm) に通す。錯体を吸着した SP-セフアテックスの一部をとり、SP-セフアテックスカラム (φ2.7 x 120 cm) の上にのせる。0.2 M Na₂SO₄ 水溶液で溶離すると、橙色のバンドが3つあらわれる。吸収、CD、PMR スペクトルの測定から、最初に溶離されるのは [Co(NH₃)₆]³⁺ であり、第2のバンドは目的の [Co(NH₃)₄(S-phtn)]³⁺ であると帰属される。最後のバンドは [Co(NH₃)₅(S-phtn)]³⁺ (S-phtn は単座配位) と思われる。第2のバンドの部分を集め、水で希釈し、SP-セフアテックスカラム (φ1.5 x 3 cm) に吸着させる。水洗したのち、1.5 M HClO₄ で溶離すると直ちに、溶出液中に針状結晶が析出しはじめる。P₂O₅ をいれた減圧デシケター中でさらに溶出液を濃縮したのち、結晶を濾過し、エタノールで洗う。

7. trans-[CoCl₂(S-phtn)₂]Cl·H₂O の合成

S-phtn·2HCl 4.0 g (18 mmol) をトリウムメタレート 1.89 g (35 mmol) を含むメタノール溶液 (30 cm³) に加えかくはんする。生じた NaCl を濾過して除き、濾液に CoCl₂·6H₂O 20 g (8.5 mmol) のメタノール溶液 (170 cm³) を加え、室温で 2.5 時間空気を酸化する。濃塩酸 10 cm³ を加え、D-グリ-エバポレーターで約 30 cm³ になるまで濃縮したのち氷冷する。濾過し、水で洗う。収量(第一晶) 0.7 g. メタノールから

再結晶できる。母液に水を加えると第二晶が沈殿する。濾過して水で洗う。収量 1.1 g.

8. $\text{mer-}\Delta\text{-[Co(S-phtn)}_3\text{]ClO}_4\text{)}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{fac-}\Delta\text{-[Co(S-phtn)}_3\text{]ClO}_4\text{)}_3 \cdot$

$2\text{H}_2\text{O}$ および $\text{fac-}\Lambda\text{-[Co(S-phtn)}_3\text{]ClO}_4\text{)}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の合成

$[\text{Co(S-phtn)}_3]^{3+}$ 合成の場合と同様に, 置換合成法および空気酸化法の 2 つの方法で錯体合成を行った。

a. 置換合成法

$\text{S-phtn} \cdot 2\text{HCl}$ 0.53 g (2.4 mmol) をナトリウムメタレート 0.23 g (4.2 mmol) を含むメタ-IV 溶液 (2.1 cm³) に加えかくはんする。これを $\text{trans-[CoCl}_2(\text{S-phtn})_2\text{]Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.97 g (2 mmol) を含む DMSO 溶液 (40 cm³) に加え, 70°C で 2.5 時間加熱反応させる。反応液を 1 dm³ の水で希釈し, 塩酸を加え, わすかには酸性 (pH ~3) にし, これを SP-セフアテックスのカラム (φ 2.7 x 5 cm) に通す。錯体を吸着した SP-セフアテックスの一部をとり, これを SP-セフアテックス カラム (φ 2.7 x 120 cm) の上におき, 0.5 M の Na₂SO₄ 水溶液で溶離する。橙色をわずかに含むピンクの非常に少量のバンド (P-I), 橙色の非常に少量のバンド (P-II) がこの順序でまず溶離される。これらのバンド P-I, P-II については詳しい研究は行われなかったが, 溶離速度が非常に大きいこと, 並びに吸収および CD スペクトルの測定結果から, 目的の錯体の

異性体ではないと思われる。この2つのバンドからかなりおくれで、非常に接近した2つのバンド P-III_A (赤橙色, 非常に多量) および P-III_B (赤色, 少量, fac- Δ 異性体) があらわれる。P-III_A のバンドの部分の溶出液を集め、水で希釈したのち、SP-セフテックスカラムに通し錯体を吸着させ、カラムクロマトグラフィーを行う。0.25 M の $\text{Na}_2[\text{Sb}_2(\text{+tart})_2]$ で溶離すると2つのバンド P-III_A-1 (mer- Δ) と P-III_A-2 (fac- Δ) に分離する。これらのバンドは単一の異性体であり、溶離剤を変えて(例えば、(+)-酒石酸ナトリウムを用いて) クロマトグラフィーを行ってもこれ以上に分離されない。P-III_B (fac- Δ) のバンドもまた、単一の異性体であり、クロマトグラフィーを溶離剤を変えてくり返し行っても、バンドは分離されない。生成比は mer- Δ (P-III_A-1) : fac- Δ (P-III_A-2) : fac- Δ (P-III_B) = 8 : 5 : 1 であった。

b. 空気酸化法

S-ph₂en·2HCl 2 g (9.0 mmol) をナトリウムメタレート 0.92 g (17 mmol) を含むメタノール溶液 (8.5 cm³) に加えかくはんする。これを $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.73 g (2.5 mmol) の DMSO 溶液 (35 cm³) に加え、さらに活性炭 0.5 g を加えて室温で4時間空気酸化する。活性炭を濾過して除き、生じたか色の溶液を 1 dm³ の水で希釈したのち、a の場合と同様にクロマトグラフィーを行う。この合成法では2つの異性体

(mer- Δ および fac- Δ) の生成のみが認められた。生成比は mer- Δ : fac- Δ = 1.0 : 1.4 であつた。

a. b. の 2 つの合成法で得られた気水気水の異性体を SP セフアティックスのカラム ($\phi 1.5 \times 3 \text{ cm}$) に吸着させ、エタノール-水 (1:1) でよく洗う。2 M の NaClO_4 のエタノール-水 (1:1) 溶液で溶離し、溶出液を減圧濃縮すると赤橙色結晶が析出する。戸過して少量の水で洗う。水から再結晶する。fac- Δ 異性体は水に溶け難い。

9. mer- および fac- $[\text{Co}(\text{meso-ptn})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の合成およびその分離

2.4-ペンタンシロピミン塩酸塩 (p.15) のエタノールに対して溶け易い部分から meso 体の塩酸塩, meso-ptn $\cdot 2\text{HCl}$ を得る。meso-ptn $\cdot 2\text{HCl}$ 0.55 g (3.0 mmol) をトリメタム $\times 4$ - 0.25 g (4.6 mmol) を含むメタノール溶液 (2 cm³) に懸濁させる。これを trans- $[\text{CoCl}_2(\text{meso-ptn})_2]\text{Cl}^{(1)}$ 0.17 g (1.9 mmol) のメタノール溶液 (30 cm³) に加え、室温で 3 日間かくはんし、反応させる。得られた赤かき色溶液を水で 1 dm³ に希釈し、塩酸を加え酸性 (pH \sim 3) にしたのち、SP セフアティックスカラム ($\phi 2.7 \times 120 \text{ cm}$) にその一部を通す。0.16 M $\text{Na}_2[\text{Sb}_2(\text{H-tart})_2]$ で溶離すると 2 つのバンド, A および B がこの順序であらわれる。いずれのバンドも光学不活性であり、

A(mer) と B(fac) の生成比は 3:2 であった。それぞれ
異性体を再度 SP-セフテックス に吸着させ 0.8 M NaClO_4 で
溶離すると、溶出液中で錯体が結晶化しはじめる。

冷却して十分に結晶化させたのち、濾過し少量の水で洗う。

mer(A)- および fac(B)- 体の少量 (約 1 mmol) を SP-セフ
テックス カラム ($\phi 2.7 \times 120 \text{ cm}$) に吸着させ、0.16 M の
 $\text{Na}_2[\text{Sb}_2(\text{+tart})_2]$ でゆるくり溶離する。mer(A) 体では
2つのバンド A-I(mer- Δ) と A-II(mer- Λ) に分離した。一方、
fac(B) 体は 2つのバンドには分離しなかったが、バンドの先
端(B-I) と後端(B-II) はほぼ対掌体的な CD を示したので、
 $\Delta\epsilon/\epsilon$ が一定の値に達するまでクロマトグラフィーをくり返した。

活性体の過塩素酸塩はラセミ体の場合と同様の方法で
得られた。

元素分析結果を表 3-1 に示す。

10. 測定

吸収スペクトルおよび CD スペクトルはそれぞれ日立 323
形分光光度計および日本分光 J-20 形自動旋光分散計を
用いて測定した。 $^1\text{H-NMR}$ (PMR) の測定は日本電子 PMX-
60 (60 MHz) および Varian HA-100D (100 MHz) を用いて行った。
また、 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルの測定は日本電子 FX-60 (15.04 MHz)

表 3-1(1). 元素分析結果

錯 體	C/%		H/%		N/%	
	實測	計算	實測	計算	實測	計算
$\text{mer-}\Delta\text{-[Co(S-bn)}_3\text{]ClO}_4\text{)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21.90	21.91	5.90	6.13	12.69	12.78
$\text{mer-}\Delta\text{-[Co(S-bn)}_3\text{]Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	29.48	29.79	8.52	8.75	17.39	17.37
$\text{fac-}\Delta\text{-[Co(S-bn)}_3\text{]ClO}_4\text{)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22.12	21.91	5.61	6.13	12.72	12.78
$\text{fac-}\Delta\text{-[Co(S-bn)}_3\text{]Cl}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	29.16	29.25	8.47	8.79	17.33	17.05
$\text{fac-}\Lambda\text{-[Co(S-bn)}_3\text{]ClO}_4\text{)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	22.87	22.53	5.82	5.99	13.23	13.14
$\text{fac-}\Lambda\text{-[Co(S-bn)}_3\text{]Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30.66	30.94	8.47	8.66	18.06	18.04
$\text{mer-}\Lambda\text{-[Co(S-bn)}_3\text{]ClO}_4\text{)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21.66	21.91	5.86	6.13	12.82	12.78
$\text{mer-}\Lambda\text{-[Co(S-bn)}_3\text{]Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	31.02	30.94	8.78	8.66	18.27	18.04
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{S-bn})]\text{ClO}_4$	9.25	9.35	4.67	4.71	16.51	16.36
$\text{mer-}\Delta\text{-[Co(S-phtn)}_3\text{]ClO}_4\text{)}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	34.12	34.06	5.42	6.14	8.84	8.83
$\text{fac-}\Delta\text{-[Co(S-phtn)}_3\text{]ClO}_4\text{)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38.20	38.42	5.28	5.49	9.98	9.96
$\text{fac-}\Lambda\text{-[Co(S-phtn)}_3\text{]ClO}_4\text{)}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	37.09	36.85	5.75	5.73	9.33	9.54
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{S-phtn})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	18.12	18.18	5.07	4.75	14.03	14.13

表 3-1 (2)

trans-[Co Cl ₂ (S-phtn) ₂]Cl·H ₂ O	44.45	44.69	5.92	6.25	11.60	11.58
mer-[Co (meso-ptn) ₃](ClO ₄) ₃ ·2H ₂ O	25.58	25.74	6.58	6.62	11.97	12.01
fac-[Co (meso-ptn) ₃](ClO ₄) ₃ ·2H ₂ O	25.64	25.74	6.01	6.62	11.82	12.01

を用いて行った。

Ⅲ. 結果と考察

1. テトラアンミン[(S)-1,3-ブタンジアミン]およびテトラアンミン[(S)-1,7₂=1,3-フロロパンジアミン]コバルト(Ⅲ)錯体

図3-3に示すように $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{S-bn})](\text{ClO}_4)_3$ 水溶液の d-d 吸収帯領域の CD スペクトルの強度は非常に小さい。Hawkins と Lawrence⁵¹⁾ は既に $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{S-bn})](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を合成しているが、CD は非常に弱く、彼らの使用した測定装置では測定不能であると報告している。一般に、

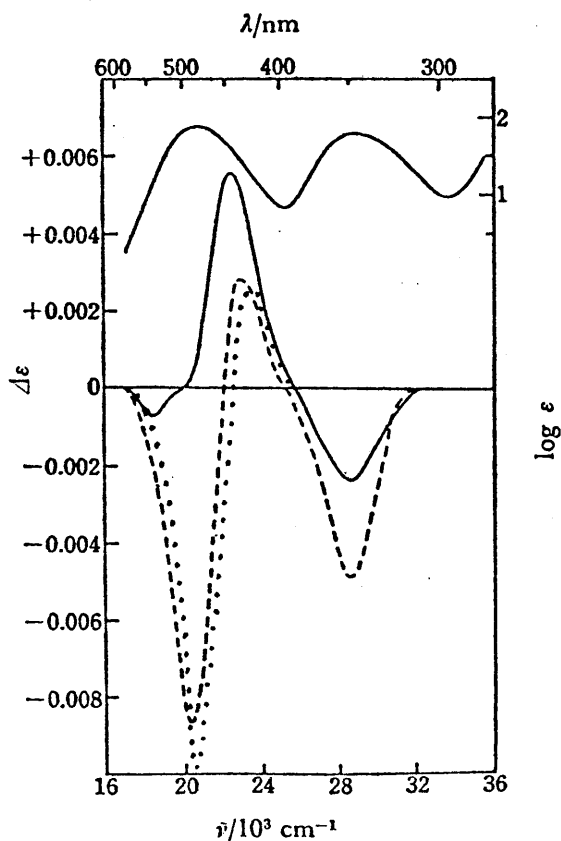


図3-3

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{S-bn})](\text{ClO}_4)_3$ の吸収
および CD スペクトル
水 (—), 0.2M Na_2SO_4 (---),
DMSO-水 (1:1) (.....).

光学活性なシアンキレートを含むテトラアンミンコバルト(III)錯体は第一吸収帯領域に、S-bn 錯体に比べずっと大きな CD を示し、その主成分の符号はシアンキレート環の配座のキラリティーに依存している。²¹⁾ 例えは、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{R-pn})]^{3+}$ は正の CD バンド ($\Delta\epsilon = +0.33$) を 461 nm に示す。^{3, 52)} ここで R-pn キレート環は主に λ -gauche 配座をとっていることが明らかにされている。^{53, 54)} また、キレート環が λ -skew と chair の配座平衡系にあると思われる $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{RR-pn})]^{3+}$ の CD 主成分 ($\Delta\epsilon = +0.10$, 490 nm) の強度は R-pn 錯体に比べ小さい。6 員 pn キレート環が chair 配座にある場合には、skew 配座と異なり対称面が生じるため隣接効果の寄与はない。ここで、S-bn キレート環が chair 配座をとった場合、不斉炭素原子の存在が CD に及ぼす影響が小さいと仮定するならば、skew 配座をとった場合に比べ隣接効果の寄与は著しく小さいであろう。従って、S-bn 錯体の CD 強度が小さいという事実は、S-bn キレート環が主として、chair 配座をとっていることを意味しよう。仮想的な錯体、 $[\text{CoCl}_4(\text{S-bn})]^-$ についての立体配座解析によれば、S-bn の優位配座はやはり chair であると結論されている。²⁴⁾ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{S-bn})]^{3+}$ 水溶液の CD スペクトルは Na_2SO_4 の添加により大きく変化する(図 3-3)。第一吸収帯領域の主成分の符号は逆転し、スペクトルパターン

は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{RR-ptn})]^{3+}$ と対掌的になる。ここで、RR-ptnキレートは前にも述べたように λ -skew と chair 配座の平衡にあると考えられる。従って、 Na_2SO_4 を加えることにより S-bn キレートの δ -skew 配座が安定化されたものと思われる。しかし、この場合も CD 強度は依然として弱いことから、chair 配座が優位と思われる。図 3-1 から明らかなように、S-bn キレートのメチル基は chair および δ -skew のいずれの配座においても equatorial に配向する。DMSO-水 (1:1) 混合溶媒においても、0.2 M Na_2SO_4 水溶液とほぼ同一の CD スペクトルが得られる (図 3-3) ことから、両溶液中で S-bn キレートは類似した配座平衡にあると思われる。

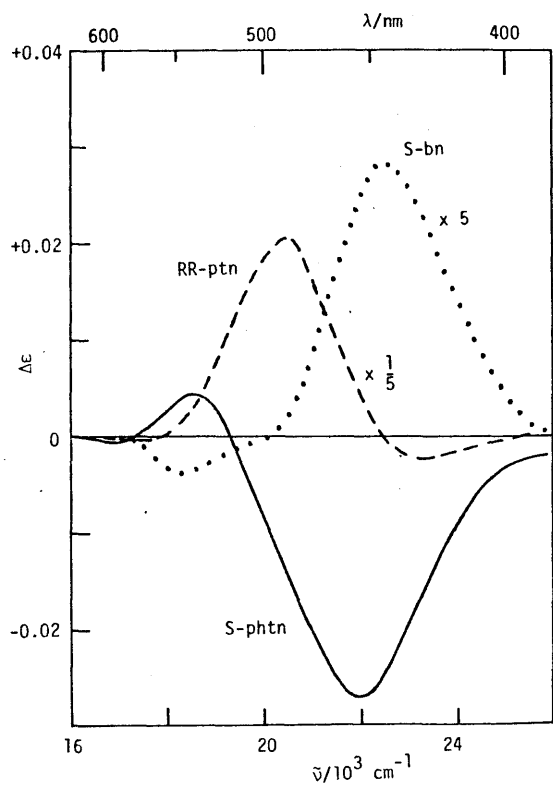


図 3-4

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{L}](\text{ClO}_4)_3^*$ の CD スペクトル
(水溶液)

L = S-phtn (—)

L = S-bn (.....)

L = RR-ptn (---)

*特に必要な場合を除いて、以後
結晶水は示さない場合がある。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{S-phtn})]^{3+}$ の CD 回転率の強度は 図 3-4 に示すように S-bn と RR-ptn 錯体の中間である。従って、前の議論から、chair 配座の存在割合は $\text{S-bn} > \text{S-phtn} > \text{RR-ptn}$ となるように思われる。しかしながら、S-phtn キレートは大きな π - π 基を有するため、S-bn キレートに比べ、chair, skew のいずれの配座においても隣接効果が大きくあらわれる可能性がある。例えば、 π - π 基を有する $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{RR-stien})]^{3+}$ (RR-stien = (R,R)-stilbenediamine, (R,R)-1,2-diphenyl-1,2-diaminoethane) の CD 強度 ($\Delta\epsilon = +0.75$, 468 nm)⁵⁵⁾ は対応する R-pn 錯体に比べ大きい。ここで、RR-stien キレート⁵⁶⁾ および R-pn キレートの優位配座は共に λ -gauche である。従って、S-bn, S-phtn キレート環のいずれかが skew 配座をとりやすいかは现阶段では断定できない。図 3-2 に示すように、S-phtn キレートは chair および λ -skew 配座において、 π - π 基が equatorial に配向する。S-phtn 錯体水溶液は第一吸収帯領域に S-bn 錯体水溶液と全く対蹠的な CD パターンを示す(図 3-4)が、これは S-bn キレート環が chair と δ -skew 配座の平衡で存在するのに対し、S-phtn キレート環は chair と λ -skew 配座間の平衡で存在するという予想と一致する。S-phtn 錯体のプラスの CD バンドも Na_2SO_4 を加えることにより、いくらか増大する(図 3-5)ことから、 λ -skew 配座の安定化がおこるように思われる。このプラス符号のバンドは

DMSO-水(1:1) 溶液中では非常に強度が増大する。
これは何らかの理由により λ -skew 配座が安定化されるため
と思われる。

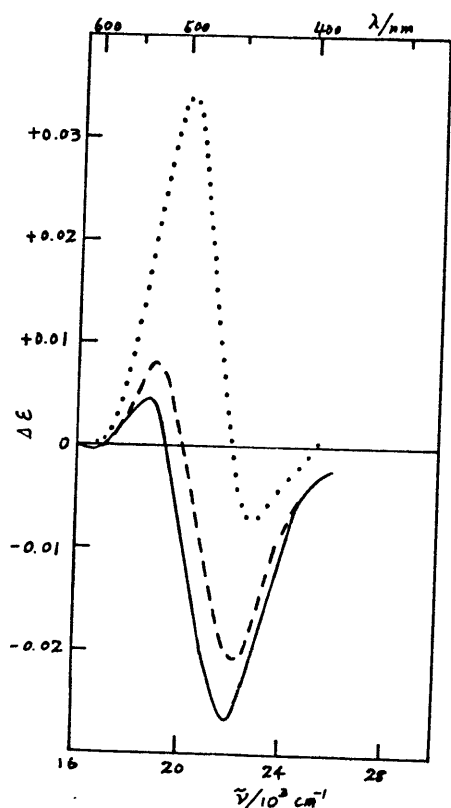


図 3-5

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{S-phtn})](\text{ClO}_4)_3$ の
CD スペクトル

水 (——),

0.2 M Na_2SO_4 (-----),

DMSO-水(1:1) (.....).

2. トリス[(S)-1,3-ブタンジアミン], トリス[(S)-1-フェニル-1,3-プロパン
ジアミン] および トリス(メチル-2,4-ペンタンジアミン)コバルト(III) 錯体

2-1. 異性体の帰属

$[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ および $[\text{Co}(\text{S-phtn})_3]^{3+}$ には共に 4 種の異性体 (2 種
のジアステレオマーの組, mer- Δ , mer- Λ ; fac- Δ , fac- Λ) が可能
である。 chair₃ 配座における $[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ の 4 異性体

を 図 3-6 に示す。 $[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ では 4 種の異性体すべ
 てが、 として $[\text{Co}(\text{S-phtn})_3]^{3+}$ では 3 種の異性体が単離さ
 れた。 また、 $[\text{Co}(\text{meso-ptn})_3]^{3+}$ には不斉炭素原子の配列の
 違いにもとづく 2 種類の幾何異性体 ($\text{mer}(\text{C}_1)$, $\text{fac}(\text{C}_3)$)
 が可能であり、それぞれに対掌体 (Δ , Λ) が存在する。
 これらはすべて単離された。

以下にそれぞれの錯体の異性体の帰属について
 述べることにする。

2-1-1. $[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ の異性体の帰属

図 3-7 に $\text{D}_2\text{O}-\text{DCl}$ 中で測定した 60 MHz PMR スペ
 クトルを示す。異性体 II および IIIA はメチル基のプロトンによる
 doublet を 1 種類しか示さないのに対し、異性体 I および IIIB

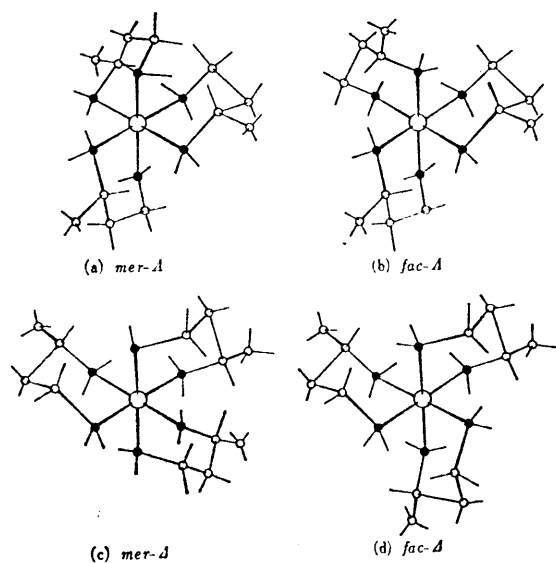


図 3-6.

$[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ の 4 異性体
 (chair₃ 構造を示す)

は δ 4.0 領域に複雑なシグナルを与える。錯体の対称性 (fac 構造は C_3 , mer 構造は C_1) を考えることにより、直ちに異性体 II および IIIA は fac, 異性体 I および IIIB は mer と帰属できる。これらの異性体の水溶液, 0.2M Na_2SO_4 および DMSO における CD スペクトルを図 3-8-3-11 に示す。水溶液における第一吸収帯領域長波長側の成分は異性体 I (mer) および異性体 II (fac) ではマイナス符号であり, 一方異性体 IIIA (fac) および異性体 IIIB (mer) ではプラス符号である。従って, 経験則より前者の 2 異性体は Δ 配置であり, 後者の 2 異性体は Λ 配置と帰属される。電荷移動吸収帯領域に, 異性体 IIIA (fac) および異性体 IIIB (mer) は長波長側

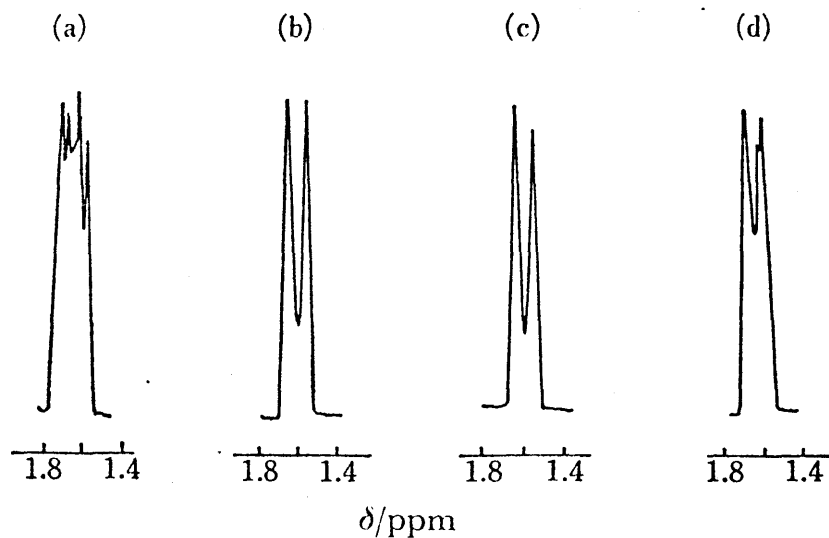


図 3-7. $[\text{Co}(\text{S-bu})_3](\text{ClO}_4)_3$ の 60 MHz PMR スペクトル
溶媒 $\text{D}_2\text{O}-\text{DCC}$, 内部標準 DSS

(a) I (mer- Δ), (b) II (fac- Δ), (c) IIIA (fac- Λ), (d) IIIB (mer- Λ).

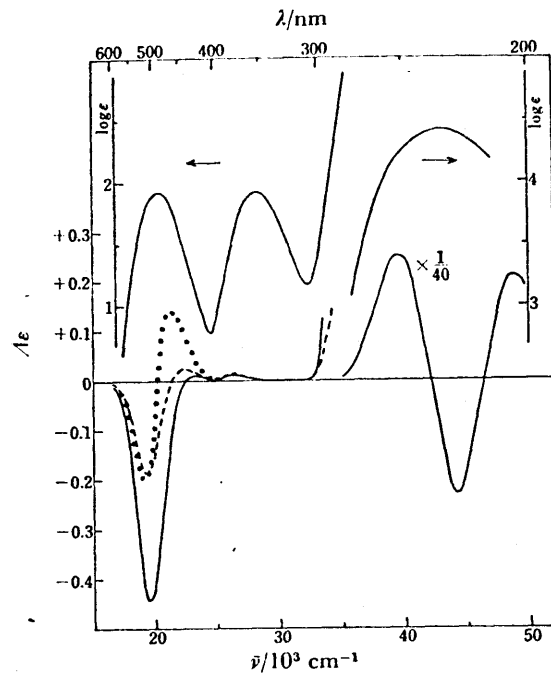


図 3-8. I: $\text{mer-}\Delta\text{-[Co(S-bn)}_3\text{]ClO}_4\text{)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の吸収および CD スペクトル
 水 (—, 可視領域 $2.82 \times 10^{-3} \text{ M}$, 紫外領域 $1.13 \times 10^{-4} \text{ M}$), $0.2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$
 (---, $2.82 \times 10^{-3} \text{ M}$), DMSO (....., $2.72 \times 10^{-3} \text{ M}$).

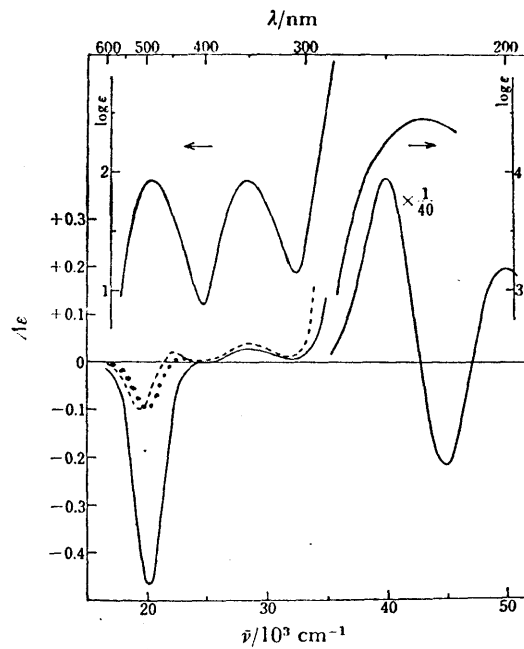


図 3-9. II: $\text{fac-}\Delta\text{-[Co(S-bn)}_3\text{]ClO}_4\text{)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の吸収および CD スペクトル
 水 (—, 可視領域 $4.02 \times 10^{-3} \text{ M}$, 紫外領域 $1.90 \times 10^{-4} \text{ M}$), $0.2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$
 (----, $4.02 \times 10^{-3} \text{ M}$), DMSO (....., $3.03 \times 10^{-3} \text{ M}$).

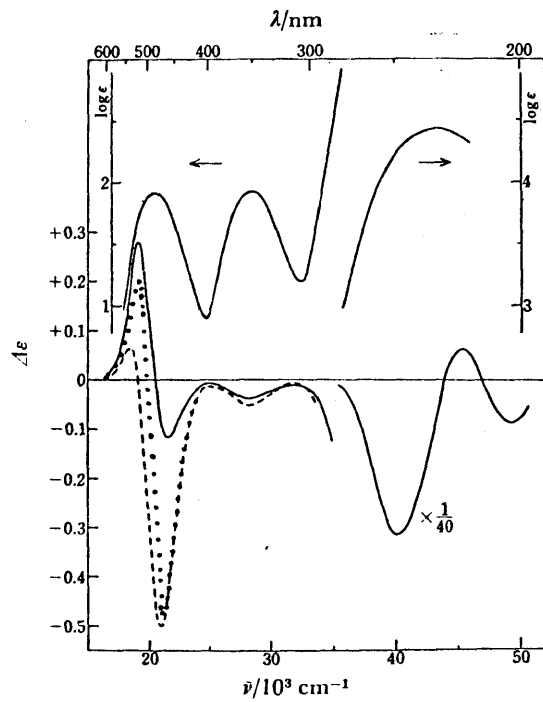


図 3-10. IIIA: $\text{fac-}\Lambda\text{-[Co(s-bn)}_3\text{]ClO}_4\text{)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の吸収および CD スペクトル
 水 (—, 可視領域 $3.06 \times 10^{-3} \text{ M}$, 紫外領域 $1.88 \times 10^{-4} \text{ M}$), $0.2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$
 (----, $3.06 \times 10^{-3} \text{ M}$), DMSO (....., $2.63 \times 10^{-3} \text{ M}$)

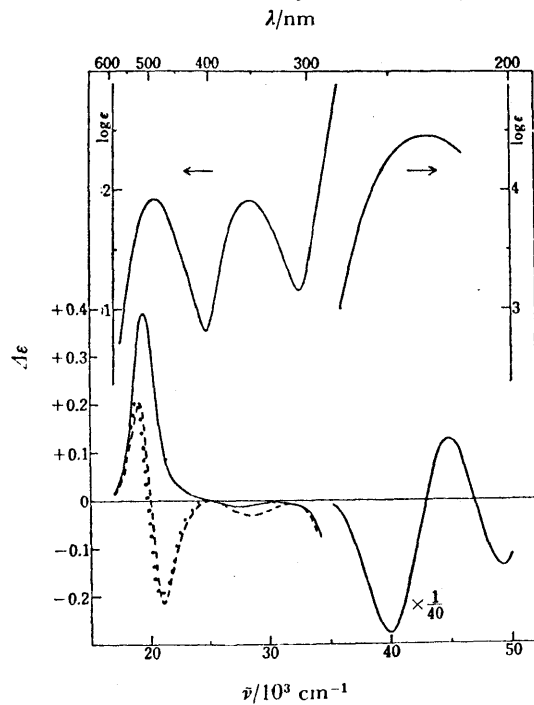


図 3-11. IIIB: $\text{mer-}\Lambda\text{-[Co(s-bn)}_3\text{]ClO}_4\text{)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の吸収および CD スペクトル
 水 (—, 可視領域 $3.08 \times 10^{-3} \text{ M}$, 紫外領域 $1.23 \times 10^{-4} \text{ M}$),
 $0.2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (----, $3.08 \times 10^{-3} \text{ M}$), DMSO (....., $2.18 \times 10^{-3} \text{ M}$)

から短波長側にかけてマイナス、プラス、マイナスの3つのCDバンドを示す。このパターンは絶対配置がX線結晶解析¹⁵⁾により決定されている Λ - $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ のそれと全く同じである(図3-12)。他の2つの異性体, I(mer)およびII(fac)はこの領域に对蹠的なCDパターンを与える。従って, 異性体I, II, III_A, III_Bは各、mer- Δ , fac- Δ , fac- Λ およびmer- Λ と帰属される。硫酸イオンのCDに与える影響についてはあとで考察することにする。

2-1-2. $[\text{Co}(S\text{-phtn})_3]^{3+}$ の異性体の帰属

図3-13にDMSO溶液で測定した¹³C-NMRスペクトルを

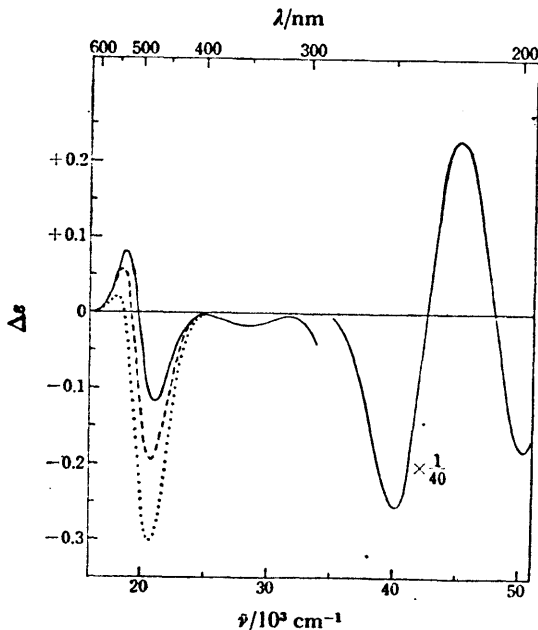


図3-12

Λ - $[\text{Co}(\text{tn})_3](\text{ClO}_4)_3$ のCDスペクトル

水(—, 可視領域 $5.6 \times 10^{-3} \text{ M}$,

紫外領域 $2.27 \times 10^{-4} \text{ M}$),

1 M NaCl (---),

0.2 M Na_2SO_4 (.....).

示す。溶媒のDMSOによる強い吸収のため、必ずしも予想されるシグナルが全部現れはしないが、スペクトルパターンから明らかに異性体P-ⅢA-1はmer, 異性体P-ⅢA-2およびP-ⅢBはfac構造と帰属できる。これら異性体水溶液の第一吸収帯領域の長波長側のCD符号は異性体P-ⅢA-1およびP-ⅢA-2ではマイナス, 異性体P-ⅢBではプラスである(図3-14-図3-16, 異性体P-ⅢA-1およびP-ⅢBでは第一吸収帯領域に1つのCD成分のみが観察される)。

従, Δ 配置(異性体P-ⅢA-1およびP-ⅢA-2)並びに Λ 配置(異性体P-ⅢB)と帰属できる。電荷移動吸収帯の長波長側($35 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近)にはフェニル基による吸収帯

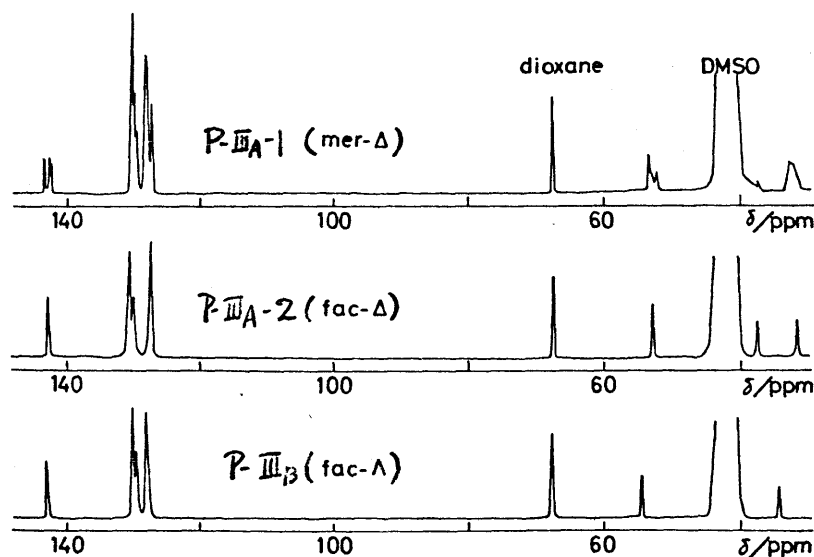


図3-13 $[\text{Co}(\text{S-phtn})_3](\text{ClO}_4)_3$ の3異性体の $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル;
溶媒DMSO, 外部標準シオキサン。

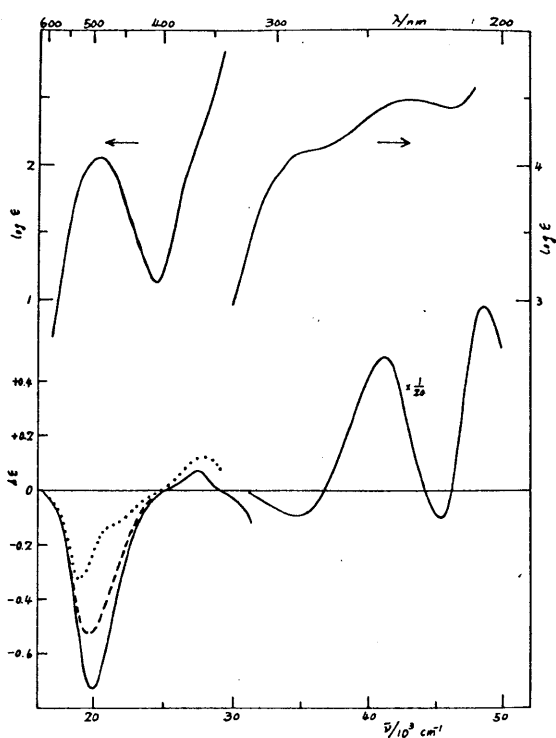


図 3-14

P-ⅢA-1: $\text{mer-}\Delta\text{-[Co(S-phthalate)}_3\text{](ClO}_4\text{)}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$

の吸収および CD スペクトル

水 (—, 可視領域 $2.51 \times 10^{-3} \text{ M}$, 紫外領域 $1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$), $0.2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

(---, $2.51 \times 10^{-3} \text{ M}$), DMSO (....., $1.21 \times 10^{-3} \text{ M}$)

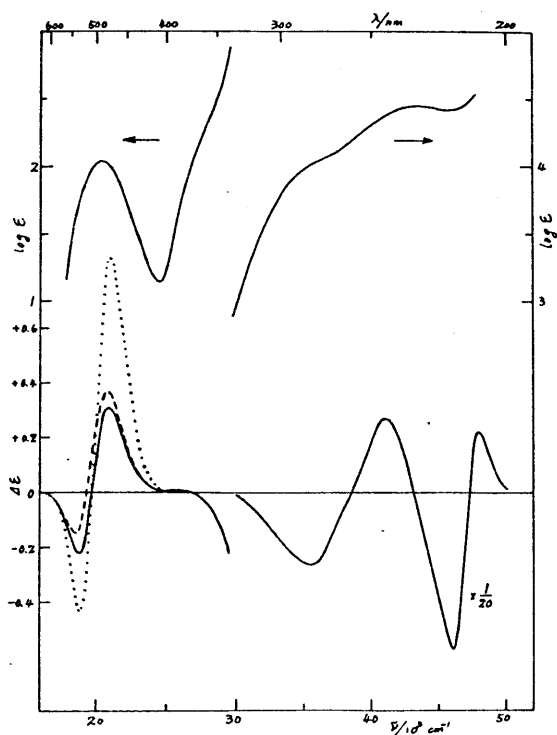


図 3-15

P-ⅢA-2: $\text{fac-}\Delta\text{-[Co(S-phthalate)}_3\text{](ClO}_4\text{)}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

の吸収および CD スペクトル

水 (—, 可視領域 $2.79 \times 10^{-3} \text{ M}$,

紫外領域 $1.12 \times 10^{-4} \text{ M}$),

$0.05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (---, $2.79 \times 10^{-3} \text{ M}$)

DMSO (....., $1.44 \times 10^{-3} \text{ M}$)

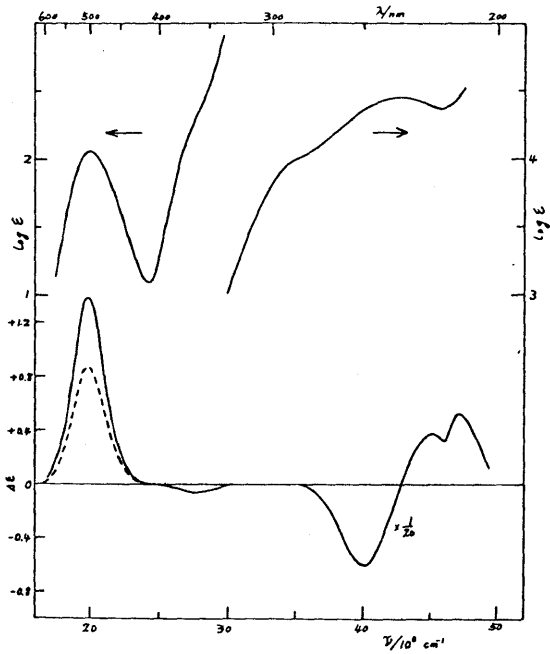


図 3-16

P-III_B: fac-Λ-[Co(S-pltn)₃](ClO₄)₃·4H₂O

α 吸収および CD のグラフ

水 (—, 可視領域 $2.63 \times 10^{-3} M$,

紫外領域 $1.05 \times 10^{-4} M$),

0.2M Na₂SO₄ (---, $2.63 \times 10^{-3} M$)

DMSO (····, $2.51 \times 10^{-3} M$, 0.2M Na₂SO₄

の CD のグラフと全く重なる)。

に対応して、隣接効果による強いマイナスのバンドが現れるためこの領域のCD符号から絶対配置を帰属することはやや困難ではある。しかし、 $[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ において絶対配置の帰属に用いた電荷移動吸収帯領域の3つのバンドのうち、最も長波長側のバンドに対応する $40 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 付近のCDバンドの符号は絶対配置と対応しているように思われる。すなわち、絶対配置Aと推定される異性体P-III-A-1およびP-III-A-2はプラスのバンドを与え、一方絶対配置Aと推定される異性体P-III-Bはマイナスのバンドを与える。ただし、後者(異性体P-III-B)では配置効果によるCDと隣接効果によるCDが共にマイナスであるが、これらは分離されず、一つのバンドとして観測される。

2-1-3. $[\text{Co}(\text{meso-ptn})_3]^{3+}$ の異性体の帰属

以上¹¹⁾はすでに $[\text{Co}(\text{meso-ptn})_3]^{3+}$ を合成しているが、PMR (60 MHz) の測定結果から、生成した錯体は fac 構造であると考へ、錯体の幾何異性体を分離する試みを行っていない。また、絶対配置の明確な帰属も行っていない。図3-17に D_2O 中で測定した 100 MHz PMR スペクトル (440 領域) を、図3-18に 15.04 MHz ^{13}C -NMR スペクトルを示す。両スペクトルから明らかに異性体 A, B はそれぞれ mer および fac 構造と帰属できる。しかしながら、

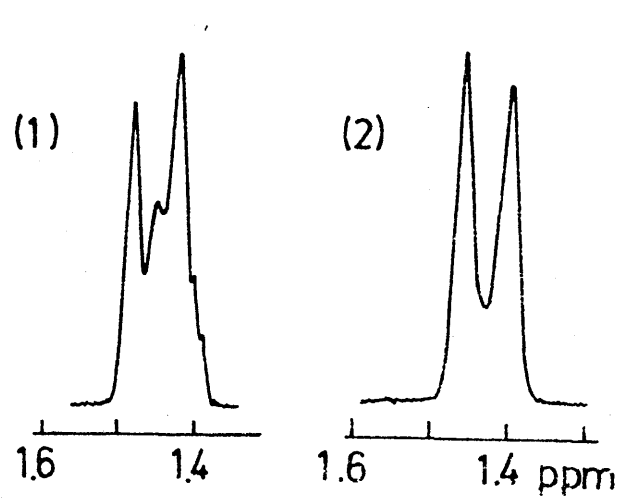


図3-17 (1) 異性体 A: $\text{mer-}[\text{Co}(\text{meso-ptn})_3]\text{Cl}_3$ および
 (2) 異性体 B: $\text{fac-}[\text{Co}(\text{meso-ptn})_3]\text{Cl}_3$ の 100 MHz
 PMR スペクトル, 溶媒 D_2O , 内部標準 TSP-deuterated

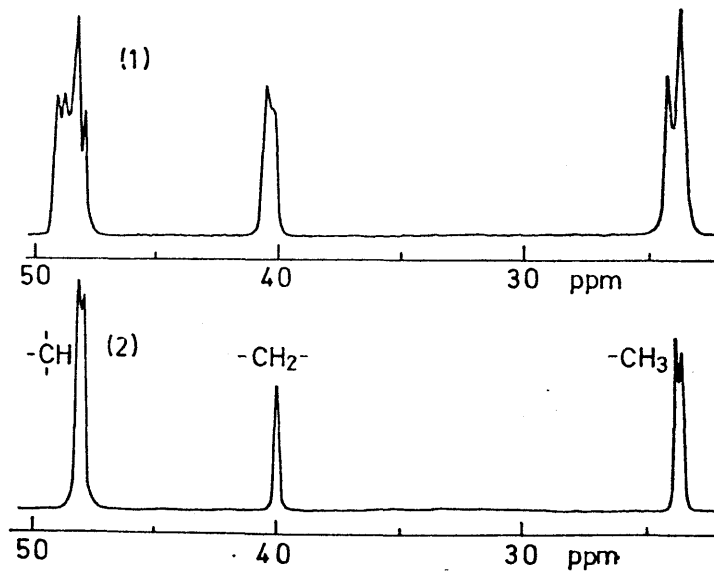


図3-18. (1) 異性体 A: $\text{mer-}[\text{Co}(\text{meso-ptn})_3]\text{Cl}_3$ および
 (2) 異性体 B: $\text{fac-}[\text{Co}(\text{meso-ptn})_3]\text{Cl}_3$ の 15.04 MHz
 ^{13}C -NMR スペクトル, 溶媒 D_2O , 内部標準 シオキサン

水よりと同様、60 MHz-PMR スペクトルの測定を行ったところ、異性体 A (mer) のメチル基のシグナルを 1 種類の doublet 以上に分離して観測することは困難であった。また、彼らの合成法が本論文の合成法とほぼ同じであることを併せ考え、彼らは幾何異性体の混合物を分割に用いていたように思われる。

図 3-19 および 図 3-20 にそれぞれ異性体 A-II および異性体 B-II の CD スペクトルを示す。第一吸収帯領域にいずれの異性体水溶液も 1 つのバンドを示すのみであるが、その符号がプラスであることから Λ 配置と推定される。また、電荷移動吸収帯領域の CD スペクトルパターンが Λ -[Co(tn)₃]³⁺ のそれに類似していることも、[Co(s-bn)₃]³⁺ の項で述べたように、これらの異性体が Λ 配置であるという推定を支持する。Mason⁵⁾ はこの異性体 A-II (あるいは B-II) の第一吸収帯領域の CD パターンが、絶対配置既知の Λ -[Co(tn)₃]Br₃·H₂O を KBr disk 法で測定した時の CD スペクトルと類似していることから、絶対配置 Λ と帰属している。しかしながら、前章でも述べた (pp.32-49) ように 6 員シアミンキレート環を含むコバルト(III)錯体の第一吸収帯領域の CD スペクトルは測定条件により大きく変化し、特に KBr disk 法での測定には慎重さが必要 (p.40) であるため、この領域の CD スペクトルのみから絶対配置を推定することは

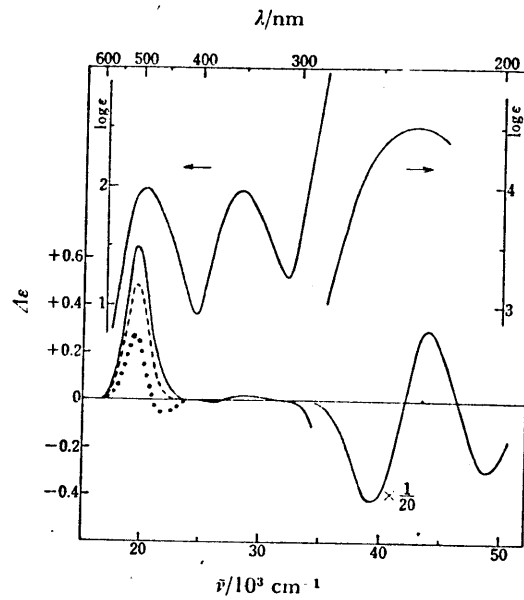


図 3-19. A-II: $\text{mer-}\Lambda\text{-[Co(meso-ptn)}_3\text{](ClO}_4\text{)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の吸収および CD スペクトル。水 (—, 可視領域 $2.89 \times 10^{-3} \text{ M}$, 紫外領域 $1.16 \times 10^{-4} \text{ M}$), $0.2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (---, $2.89 \times 10^{-3} \text{ M}$), DMSO (....., $3.77 \times 10^{-3} \text{ M}$)。

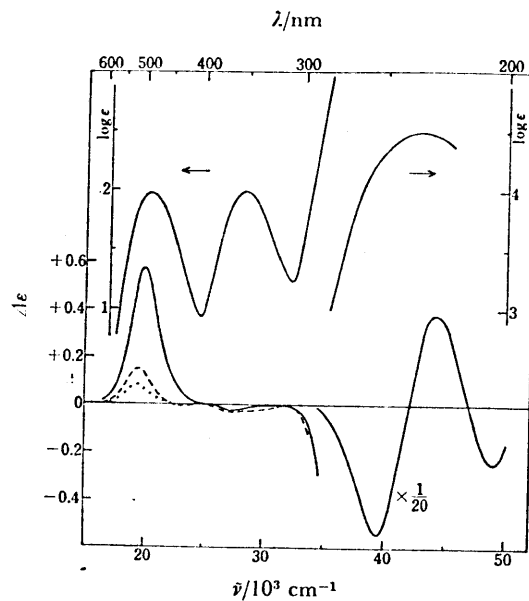


図 3-20. B-II: $\text{fac-}\Lambda\text{-[Co(meso-ptn)}_3\text{](ClO}_4\text{)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の吸収および CD スペクトル。水 (—, 可視領域 $3.11 \times 10^{-3} \text{ M}$, 紫外領域 $3.46 \times 10^{-4} \text{ M}$), $0.2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (---, $3.11 \times 10^{-3} \text{ M}$), DMSO (....., $1.55 \times 10^{-3} \text{ M}$)。

危険を伴う。一方、電荷移動吸収帯領域のCDスペクトルはこのような影響を受けにくいいため、絶対配置の帰属には適している。

最近、異性体 B-II のヘキサシアノコバルト(III)酸塩、
B-II- $[\text{Co}(\text{meso-ptn})_3][\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ は fac- Λ 構造であることが、X線結晶解析により確認された。²⁰⁾

2-2. 吸収スペクトル

表 3-2 に示すように $[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ の 4 種の異性体は第一吸収帯の吸収極大を 489.5 nm (20430 cm^{-1}) から 491 nm (20370 cm^{-1}) の範囲に示す。一方、 $[\text{Co}(\text{S-phtn})_3]^{3+}$ の 3 種の異性体は 492 nm (20320 cm^{-1})、 495 nm (20200 cm^{-1}) および 499 nm (20040 cm^{-1}) に極大を示す。6員シアミンキレート環を含むコバルト(III)錯体の第一吸収帯の吸収極大位置とキレート環の配座には密接な関係があるようである。すなわち、トリス型コバルト(III)錯体についてみても、 $\text{lel}_3(\text{skew}_3)$ 型構造の場合には chair_3 あるいは $\text{ob}_3(\text{skew}_3)$ 型構造に比べ^{* (2.10-30)} 吸収帯が短波長側にある傾向がある。

例えば、安定配座が $\lambda\text{-skew}$ と考えられる $[\text{Co}(\text{RR-ptn})_3]^{3+}$ の $\Delta(\text{lel}_3)$ および $\Lambda(\text{ob}_3)$ 体は第一吸収帯の吸収極大をそれぞれ 482 nm および 488 nm に示す。一方、主に chair_3 配座をとると考えられる fac- $[\text{Co}(\text{meso-ptn})_3]^{3+}$ および

$[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ は極大をそれぞれ 491 nm および 490 nm に示す。

ここで、RR-ptn, meso-ptn および tn キレート の配位子場の強さか ほぼ同じであると仮定するならば、これら吸収帯の位置の差は主として配座の違いに起因すると考えられる。

chair₃ および ob₃ のいずれの構造をとる場合も吸収帯は lel₃ 型構造に くらへ長波長側に現れるか、 $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ の立体配座解析によれば、ob₃ 型は chair₃ あるいは lel₃ 型構造に くらへ strain energy が大きいと結論されていいる。^{22, 23)}

したが、乙、キレート環が chair₃ 構造をとり得る $[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ あるいは $[\text{Co}(\text{S-phtn})_3]^{3+}$ 錯体が水溶液中で ob₃ 型構造をと、ていとは考え難い。ここで、吸収極大位置をもとにキレート環の立体配座を推定してみると、 $[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ の各異性体

* "lel₃ 型構造" あるいは "ob₃ 型構造" 等の表現は錯体の 3 回軸とキレート環との立体的な関係を示すものであり (p.24), 立体配座を直接示すものではない。しかし、例えば $\Delta(\text{lel}_3)$ - あるいは $\Lambda(\text{ob}_3)$ - $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ はそれぞれ $\Delta(\lambda\text{-skew}_3)$ - および $\Lambda(\lambda\text{-skew}_3)$ 構造を表わすわけであり、これらの錯体においてキレート環は共に $\lambda\text{-skew}_3$ 配座ではあるがキレート環同士の立体相互作用、したが、乙熱力学的な安定性には差異があるはずである。この差異を明らかにするために以後の議論では "lel₃", "ob₃ 型構造" 等の表現をキレート環の立体配座を示すための表現、例えば "chair₃ 構造" 等と同列で扱うことにする。

表 3-2 吸収および CD スペクトルデータ

錯体	吸収スペクトル		CD スペクトル		濃度 C/M
	$\log \epsilon$	($\tilde{\nu}_{\max}/\text{cm}^{-1}$)	$\Delta \epsilon$	($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$)	
mer- Δ -[Co(S-bn) ₃](ClO ₄) ₃ 2H ₂ O	1.92	(20370)	-0.446	(19530)	} 2.82 × 10 ⁻³
			+0.012	(23310)	
	1.92	(28400)	+0.011	(26670)	
			+10	(39500)	} 1.13 × 10 ⁻⁴
	4.41	(42900)	-9.3	(44100)	
			+8.3	(48800)	
mer- Δ -[Co(S-bn) ₃]Cl ₃ ·3H ₂ O	1.92	(20370)	-0.411	(21530)	} 4.18 × 10 ⁻³
			+0.014	(23260)	
	1.92	(28400)	+0.014	(26300)	
			+10	(39500)	} 1.67 × 10 ⁻⁴
	4.42	(42900)	-8.9	(44600)	
			+8.7	(49800)	
fac- Δ -[Co(S-bn) ₃](ClO ₄) ₃ 2H ₂ O	1.93	(20390)	-0.461	(19900)	} 4.02 × 10 ⁻³
			+0.040	(28600)	
	1.93	(28400)			
			+12	(39700)	} 1.90 × 10 ⁻⁴
	4.45	(43000)	-7.6	(44800)	
			+6.1	(50000)	

表 3-2 (续 2)

fac- Λ -[Co(S-bn) ₃]Cl ₃ ·3.5H ₂ O	1.93 (20390)	-0.374 (19840)	} 3.51 × 10 ⁻³
	1.93 (28400)	+0.021 (28500)	
	4.46 (43000)	+12 (39700)	} 1.82 × 10 ⁻⁴
	-7.4 (44800)		
	+6.4 (50000)		
fac- Λ -[Co(S-bn) ₃](ClO ₄) ₃ ·H ₂ O	1.93 (20430)	+0.266 (19080)	} 3.06 × 10 ⁻³
		-0.105 (21510)	
	1.94 (28400)	-0.037 (28300)	} 1.88 × 10 ⁻⁴
4.43 (43100)	-12 (40200)		
	+1.6 (45200)		
	-4.1 (49300)		
fac- Λ -[Co(S-bn) ₃]Cl ₃ ·2H ₂ O	1.93 (20430)	+0.216 (19050)	} 4.18 × 10 ⁻³
		-0.220 (21280)	
	1.92 (28400)	-0.040 (28600)	} 1.68 × 10 ⁻⁴
4.41 (43100)	-12 (40200)		
	+1.8 (45200)		
	-3.9 (49300)		

表 3-2 (203)

mer- Λ -[Co(S-bn) ₃](ClO ₄) ₃ · 2H ₂ O	1.92 (20430)	+0.394 (19380)	} 3.08 × 10 ⁻³
	1.91 (28410)	-0.013 (27800)	
	4.45 (43100)	-11 (39800)	
		+5.0 (44600)	} 1.23 × 10 ⁻⁴
		-5.5 (49500)	
	mer- Λ -[Co(S-bn) ₃](ClO ₄) ₃ · 2H ₂ O	1.92 (20430)	+0.361 (19340)
1.91 (28410)		-0.011 (28200)	
4.45 (43100)		-11 (40000)	
		+4.2 (44600)	} 1.71 × 10 ⁻⁴
		-5.9 (49500)	
[Co(NH ₃) ₄ (S-bn)](ClO ₄) ₃		1.83 (20860)	-0.00071 (18520)
		+0.0056 (22520)	
	1.78 (29200)	-0.0024 (28400)	
	4.35 (48300)	測定不能(検知せず)	
mer- Δ -[Co(S-phtn) ₃](ClO ₄) ₃ · 8H ₂ O	2.06 (20200)	-0.722 (19920)	} 2.51 × 10 ⁻³
		+0.072 (27800)	
	4.47 (43100)	-2.0 (35000)	} 1.00 × 10 ⁻⁴
		+1.0 (41300)	
		-2.0 (45500)	
		+1.4 (48500)	

表 3-2 (2 of 4)

fac- Δ -[Co(S-phthal) ₃](ClO ₄) ₃ 2H ₂ O	2.04 (20320)	-0.226 (18800)	} 2.79 × 10 ⁻³
		+0.311 (21000)	
4.44 (43500)		-5.3 (35700)	} 1.12 × 10 ⁻⁴
		+5.5 (41000)	
		-12 (46100)	
		+4.5 (48100)	
fac- Λ -[Co(S-phthal) ₃](ClO ₄) ₃ 4H ₂ O	2.05 (20040)	+1.39 (19880)	} 2.63 × 10 ⁻³
		-0.07 (27800)	
4.45 (42700)		-12 (40000)	} 1.05 × 10 ⁻⁴
		+7.7 (45100)	
		+11 (46900)	
[Co(NH ₃) ₄ (S-phthal)](ClO ₄) ₃ H ₂ O	1.89 (20830)	+0.0052 (18620)	} 7.17 × 10 ⁻³
		-0.0027 (21980)	
		-3.4 (45000)	2.87 × 10 ⁻⁴
mer- Λ -[Co(meso-phthal) ₃](ClO ₄) ₃ 2H ₂ O	1.98 (20280)	+0.646 (19490)	} 2.89 × 10 ⁻³
		-0.006 (26530)	
	1.96 (28330)	+0.022 (28570)	
4.49 (42550)		-8.4 (39220)	} 1.16 × 10 ⁻⁴
		+6.1 (43670)	
		-5.9 (48540)	

表 3-2 (205)

fac-A- $[\text{Co}(\text{meso-ptn})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.97 (20370)	+0.566 (19880)	} 3.11×10^{-3}
	1.97 (28330)	-0.026 (27250)	
	4.48 (30460)	-10.6 (39530)	} 3.46×10^{-4}
		+7.8 (44250)	
		-4.7 (49020)	

中でキレート環は主として chair 配座で存在すると思われるが、一方、 $[\text{Co}(\text{S-phtn})_3]^{3+}$ では異性体により安定配座はかなり異なるように思われる。S-phtn 錯体においては第二吸収帯は配位子のフェニル基による強い吸収帯に連らなる肩として観測されるにすぎない(図3-14 - 図3-16, pp.83-84)ため、以下では第一吸収帯についてのみ議論することにする。

2-2-1. $[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ の吸収スペクトル

fac- Λ 体の第一吸収帯の吸収極大位置(489.5 nm, 20430 cm^{-1})は fac- Δ 体のそれ(490.5 nm, 20390 cm^{-1})に比べわずかに短波長側である(表3-2)。一組のジアステレオマー間で立体反撥の大きい異性体は反撥の小さい異性体に比べ d-d 吸収帯の極大を長波長側に示すことが知られている。¹⁾したがって、短波長側に吸収極大を示す fac- Λ 体の方が、fac- Δ 体より配位子間のニみあいは小さいと予想される。ところが、図3-6 (p.77)に示すように、fac- Λ 体においては、3つのメチル基が C_3 軸まわりに集まってくるため、ニみあいの程度は fac- Δ 体

よりむしろ大きいように思われる。fac- Δ 体とfac- Λ 体にみられる吸収極大位置の相違は、溶液中におけるキレート環の動き易さの程度 (δ -skew配座の安定性) を考慮することにより説明される。S-bnキレート環が δ -skew配座をとった場合、fac- Λ 体では $le_3(\Lambda(\delta\text{-skew}_3))$ 型構造となるが、一方、fac- Δ 体では $ob_3(\Delta(\delta\text{-skew}_3))$ 型構造となる。前にも述べたように、立体配座解析により、 ob_3 は $chair_3$ 構造に比べ大きなstrain energyをもつと結論されていいるから、fac- Δ 体における配座平衡 ($ob_3 \rightleftharpoons chair_3$) は $chair_3$ 側に大きく偏っているであろう。一方、fac- Λ 体においては、 $le_3(\Lambda(\delta\text{-skew}_3))$ 型構造は無視できない程度に存在すると思われる。 le_3 型配座が生成することにより、第一吸収帯が短波長側に移動することを考慮すれば、図3-6 (p.77) に示した $chair_3$ 構造において配位子間のこみあいの大きいfac- Λ 体の方が、こみあいの少ないfac- Δ 体より短波長側に吸収極大を示すことが説明される。 le_3 型構造の方が $chair_3$ 構造より短波長側にd-d吸収帯を示すのは、生成比の項 (p.117) で述べるように、 $skew_3(le_3)$ 構造の方が $chair_3$ 構造より配位子間の反接が小さいことが原因の一つとして考えられる。

Na_2SO_4 の存在 (0.5 M) により、fac- Λ 体の第一吸収帯は1nm以上短波長側に移動する。同一条件下でfac- Δ 体

も短波長側に移動するが、その程度は小さい(0.5nm以下)。硫酸イオンの存在により、錯イオン(fac- Λ)と硫酸イオン間でイオン対が生成することにより $le_3(\Lambda(\delta\text{-skew}_3))$ 型構造は安定化されるであろう。^{* (次ページ注)} トリス(6員ジアミンキレート)コバルト(III)錯体において、 le_3 型構造がアミノ基水素と硫酸イオン間で水素結合を介したイオン対を生成するの最も適した構造であることはすでに前章で述べた(p.40)。従って、 le_1 型構造($\delta\text{-skew}$ 配座)の増加により、第一吸収帯は硫酸イオンを加える前に比べ、より短波長側に移動するであろう。 $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ の tn キレート環の配座の動き、従って吸収スペクトルの動きは fac- Λ 体に類似していることが期待される。実際、硫酸イオンの添加により、第一吸収帯は約 1nm 短波長側に移動する。

一方、fac- Δ 体が $le_3(\Delta(\lambda\text{-skew}_3))$ 型構造となる場合は、axial 配向のメチル基をもつことによるため生成は困難と思われる。しかしながら、硫酸イオンを加えることにより、第一吸収帯はわずかながらも短波長側に移動する。もし、この変化が $\delta\text{-skew}$ 配座がイオン対生成により安定化されたためであると考えるならば、最も安定な錯体の構造は図3-21に示した fac- $\Delta(\text{chair}_2 \delta\text{-skew}(\text{ob}))$ 構造であろう。ここで、図中に示した軸とほぼ平行に、硫酸イオンと水素結合を介してイオン対を生成するのに適した3個の N-H 結合の組

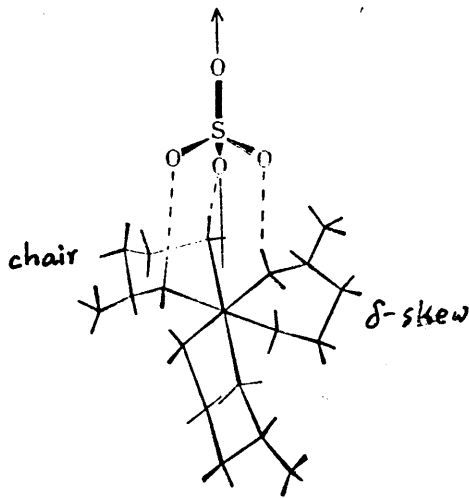


図 3-21

$fac-\Delta(chair_2 \delta-skew(ob))-[Co(S-bu)_3]^{3+}$
と SO_4^{2-} 間のイオン対

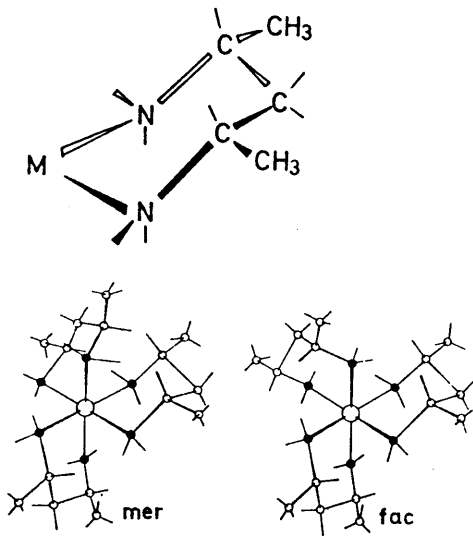


図 3-22.

meso-2,4-ペンタンジアミン(meso-ptn)
キレートおよび $mer, fac-[Co(meso-ptn)_3]^{3+}$ の構造

*最近, $fac-\Lambda-[Co(S-bu)_3]Br_3$ の X 線結晶解析が行われ, その結果 3つのキレート環は $\delta-skew$ 配座をとり, 全体として $\Lambda(\delta-skew_3(lel_3))$ 構造をとっていることが明らかにされた。⁵⁹⁾
2つの Br^- は錯体の3回軸の上下方向からそれぞれ錯イオンに接近し, 3回軸方向を向いた6個の水素との間で水素結合を形成している。残りの Br^- は3回軸方向を向いていないアミノ基の水素と水素結合を形成することにより, lel_3 型構造を安定化させている。

か 2 つの S-bn キレート配位子により与えられる。この 2 つの S-bn キレート環のうち的一方は chair 配座であり、他方は δ -skew 配座である。前にも述べたように、 $\Delta(\text{lel}_3)\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{]}^{3+}$, $\Lambda(\text{ob}_3)\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{]}^{3+}$, $\text{fac}(\text{chair}_3)\text{-[Co(meso-ptn)}_3\text{]}^{3+}$ は第一吸収帯の極大をそれぞれ 482, 488, 490 nm に示す (表 2-2 p.28 表 3-2 p.91)。従って、もしこれらの吸収極大位置の差がキレート環の配座の違いあるいは lel, ob で表される錯体 3 回軸とキレート環との相対的な位置関係の違い * (p.87 注参照) に起因していることと仮定するならば、 $\text{fac-}\Delta(\text{chair}_2 \delta\text{-skew}(\text{ob}))$ 構造が生成することにより、第一吸収帯は $\text{fac-}\Delta(\text{chair}_3)$ 構造に比べいくらか短波長側に移動すると期待される。

$\text{mer-}\Delta(491 \text{ nm}, 20370 \text{ cm}^{-1})$ および $\text{mer-}\Lambda(489.5 \text{ nm}, 20430 \text{ cm}^{-1})$ は第一吸収帯をそれぞれ対応する fac 体とほぼ同じ位置に示す (表 3-2 p.91)。もし、すべての S-bn キレート環が chair 配座をとるとすると (chair_3 , 図 3-6 p.77), fac 異性体と比べ配位子間の二みあい非常に激しくなり、キレート環内のひずみも大きくなる。その結果、吸収帯は fac 構造と比べかなり長波長側に現れると予想される。実際、 $[\text{Co(meso-ptn)}_3]^{3+}$ では meso-ptn キレート環は chair 配座で安定に存在すると考えられており、配位子間の二みあいの激しい mer 体は fac 体と比べ 2 nm 長波長側に第一吸収帯の吸収極大を示す (図 3-22, 表 3-2 p.91)。一方、 $\text{mer-}\Delta$ および $\text{mer-}\Lambda$ 体が

対応する fac 体とほぼ同じ位置に吸収スポットの極大を示すのは、互いに接近した S-bn キレート環の一方が δ -skew 配座になることにより、配位子間の反撥を減少させるためと思われる (図 3-23, 3-24)。今までにも述べたように、skew 配座を含む chair₂ δ -skew 構造は chair₃ 構造よりも吸収帯を短波長側に示すことが予想される。

mer- Δ 体と mer- Λ 体間における吸収極大位置の違いの原因の一つは錯体の幾何構造の相違によるのであろう。すなわち、mer- Λ 体では2つの接近した S-bn キレート環上のメチル基が互いに遠い位置 (exo) にあるのに対し、mer- Δ 体ではこれらは近い位置 (endo) にある (図 3-24)。endo 構造の mer- Δ 体では立体反撥が大きくなるため、exo 構造の mer- Λ 体に比べ吸収極大位置は長波長側になるであろう。さらに、mer- Λ 体では $1e_3 (\Lambda(\delta\text{-skew}_3))$ 型構造をとることが可能であり、この配座では chair を含む構造 (配座) に比べ吸収帯はより短波長側にあられるであろう。

硫酸イオンを加えることにより (0.5 M), mer- Δ および mer- Λ 体の第一吸収帯の吸収極大位置は共に短波長側に移動するが、後者の移動量 ($\sim 1 \text{ nm}$) は前者 ($\sim 0.5 \text{ nm}$) に比べ大きい。これらの吸収帯の移動は fac 体で述べたのと同様の機構によっても生じると考えられる。すなわち、

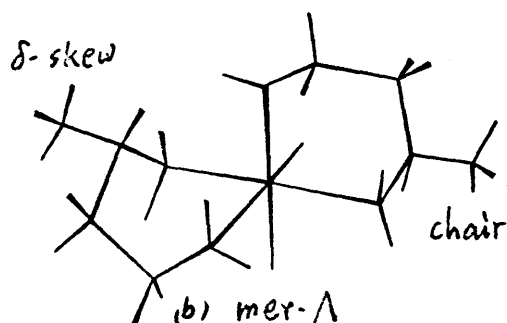
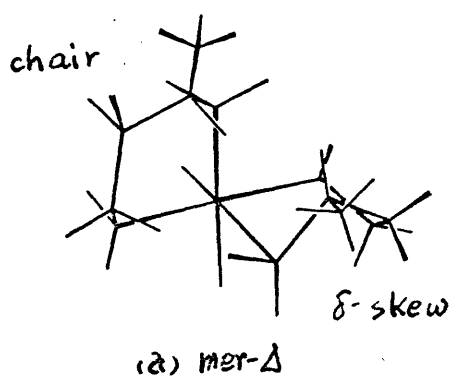
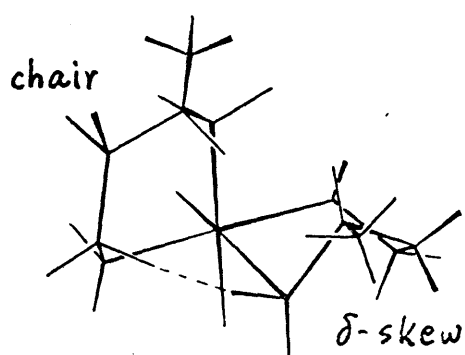
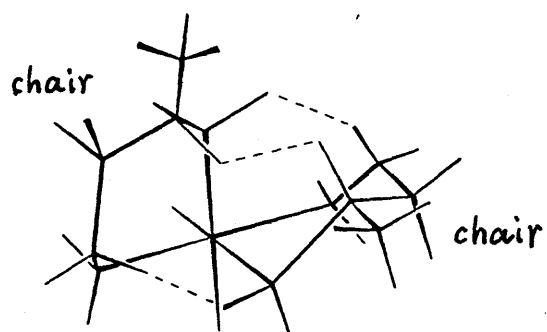


図 3-23.

$\text{mer-}\Delta\text{-[Co(S-bn)}_3\text{]}^{3+}$ の 2 つのキレート環が接近した部分.

--- は大きな相互作用を示す.

一方のキレート環が $\delta\text{-skew}$ 配座をとることにより反撥は軽減される.

図 3-24.

(a) $\text{endo-mer-}\Delta$ および (b) $\text{exo-mer-}\Lambda\text{-[Co(S-bn)}_3\text{]}^{3+}$ の 2 つのキレート環が接近した部分.

一方のキレート環が $\delta\text{-skew}$ 配座をとった場合を示す.

mer- Λ 体は fac- Λ 体と同様に $lel_3 (\Lambda(\delta\text{-skew}_3))$ 型構造をとることにより, また mer- Δ 体は fac- Δ 体の場合と同様に $\Delta(\text{chair}_2 \delta\text{-skew}(ob))$ 構造をとることにより, 硫酸イオンとのイオン対生成に適した 3 つの N-H 結合を与えることができる。これらの配座はいずれも硫酸イオンとイオン対を生成することにより安定化されるため, 吸収帯を硫酸イオンを加える前に比べ短波長側に移動させる。

以上のように, $[\text{Co}(\text{S-bu})_3]^{3+}$ 錯体において, S-bu キレート環は本質的に chair 配座を好みながらも, 平衡で存在する $\delta\text{-skew}$ 配座の存在割合は異性体により異なることが明らかにされた。また, 各異性体イオンは硫酸イオンとイオン対を形成し, この結果吸収スペクトルに変化を与えるが, イオン対形成により安定化される錯体の構造(キレート環の配座)は異性体により異なると考えられる。すなわち, Δ 体 (mer- Δ および fac- Δ) では $\text{chair}_2 \delta\text{-skew}(ob)$ 構造が, Λ 体 (mer- Λ および fac- Λ) では $\delta\text{-skew}_3 (lel_3)$ 構造が安定化される。いずれの場合も硫酸イオンを加える前に比べ, $\delta\text{-skew}$ 配座の存在比が増大し, この結果吸収帯が短波長側へ移動するという点では共通している。ここで, この吸収帯の移動の大きさがキレート環の chair から $\delta\text{-skew}$ 配座への変換の容易さを示すものと考えるならば, 変換の容易さの順序は $\text{fac-}\Lambda > \text{mer-}\Lambda >$

fac- Δ \approx mer- Δ と結論される。

2-2-2. $[\text{Co}(\text{S-phtn})_3]^{3+}$ の吸収スペクトル

fac- Δ , mer- Δ , および fac- Λ 体の過塩素酸塩水溶液は第一吸収帯の極大をそれぞれ 492nm (20320cm^{-1}), 495nm (20200cm^{-1}), 499nm (20040cm^{-1}) に示す (表 3-2, p.91)。これは $[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ の 4 種の異性体が 489.5nm (20430cm^{-1}) から 491nm (20370cm^{-1}) の狭い範囲に極大を示した (表 3-2) のと対照的であり, 異性体により安定配座が大きく異なることを予想させる。 (S,S)-1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジアミン (SS-dppn) は 2 つのフェニル基をもち, 金属にキレート配位する際, これらが 2 つ共 equatorial に配向するためには, λ -skew 配座をとる必要がある。⁵⁷⁾ (p.56 注参照) $\Delta(\text{le}_3)$ - および

$\Lambda(\text{ob}_3)$ - $[\text{Co}(\text{SS-dppn})_3]\text{Cl}_3$ は DMSO 中で第一吸収帯の吸収極大をそれぞれ 493nm (20280cm^{-1}) および 506nm (19760cm^{-1}) に示す。⁵⁷⁾ fac- Δ - $[\text{Co}(\text{S-phtn})_3](\text{ClO}_4)_3$ は極大を 492nm (水溶液) あるいは 490nm (DMSO 溶液) という短波長側に示し, S-phtn キレートの配位子場の強さが SS-dppn とほぼ等しいと仮定するならば, $\text{chair}_3 \rightleftharpoons \lambda\text{-skew}_3(\text{le}_3)$ の配座平衡は $\lambda\text{-skew}_3(\text{le}_3)$ 側に大きく偏るようになる。これは fac- Λ - $[\text{Co}(\text{S-bn})_3](\text{ClO}_4)_3$ 水溶液における $\text{chair}_3 \rightleftharpoons \delta\text{-skew}_3(\text{le}_3)$ の平衡が chair_3 側に偏るのと対照的である。

DMSO 中で $\text{fac-}\Delta$ 体の吸収帯が水溶液中に比べ短波長側に移動するのは、前章で述べたように (pp.36-41), イオン対生成により $\lambda\text{-skew}_3(\text{lel}_3)$ の安定性が增大するためと思われる。対応する $\text{fac-}\Lambda\text{-[Co(S-bn)}_3\text{)](ClO}_4\text{)}_3$ の第一吸収帯もやはり DMSO 中ではわずかに ($\sim 0.5 \text{ nm}$) 短波長側に移動する。 $\text{fac-}\Delta\text{-[Co(S-phthn)}_3\text{)]}^{3+}$ は硫酸塩の溶解度が低いので、硫酸イオンを加えた場合の吸収帯の動きについては明らかにできなかった。

$\text{fac-}\Lambda\text{-[Co(S-phthn)}_3\text{)](ClO}_4\text{)}_3$ 水溶液は第一吸収帯の極大を 499 nm に示し、この位置は DMSO 中で測定した場合も変化がない。 Fe=O 基が equatorial に配向した構造と chair_3 および $\lambda\text{-skew}_3(\text{ob}_3)$ 配座が考えられるが、前述 (p.42, 90) のように ob_3 型構造は chair_3 構造に比べ不安定と考えられる。従って、 $\text{chair}_3 \rightleftharpoons \lambda\text{-skew}_3(\text{ob}_3)$ の平衡は chair_3 側に大きく偏っていると思われる。 $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中では吸収帯はわずかに ($\sim 0.5 \text{ nm}$) 短波長側に移動する。これは $\text{fac-}\Delta\text{-[Co(S-bn)}_3\text{)]}^{3+}$ で考えた (p.98, 図3-21) ように硫酸イオンとの会合に適した $\text{fac-}\Lambda\text{chair}_2 \lambda\text{-skew}(\text{ob})$ 構造が生成するためかと思われる。しかし、図3-21 (p.99) の Me_4N 基の代わりに大きな Fe=O 基が存在する場合には立体障害のため SO_4^{2-} は矢印の方向から十分錯イオンに近づくことができない、従って、イオン対生成により、この構造を安定化することが

困難なようにも思われ、吸収極大位置移動の詳細は明らかではない。

$\text{mer-}\Delta\text{-[Co(S-phtn)}_3\text{](ClO}_4\text{)}_3$ は第一吸収帯の吸収極大を 495 nm (水溶液) に示す。 $\text{mer-}\Delta\text{-, mer-}\Lambda\text{-[Co(S-bu)}_3\text{]}^{3+}$ の項で述べた (pp.101, 102) と同様、互いに接近した2つのキレート環の一方が $\lambda\text{-skew (lel)}$ をとることにより配位子間の反撥をやわらげ"て"いるように思われる (図 3-25)。この場合、 E=O 基同士はお互いに遠い位置 (exo) にあるため、 E=O 基に基づく立体反撥は小さい。従って、水溶液中では主として $\text{chair}_2 \lambda\text{-skew (lel)}$ 配座で存在するものと思われる。 Na_2SO_4 を加える (0.5 M) ことにより吸収帯は短波長側に

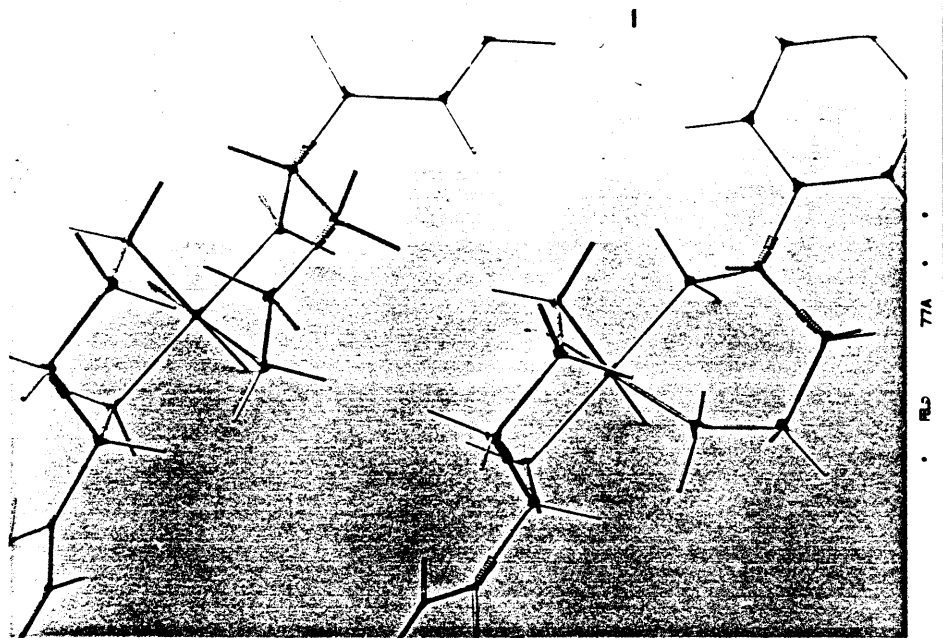


図 3-25. $\text{mer-}\Delta\text{-[Co(S-phtn)}_3\text{]}^{3+}$ の2つのキレート環同士が接近した部分 (分子模型), 左 chair_2 , 右 $\text{chair } \lambda\text{-skew}$

移動 ($\sim 0.5 \text{ nm}$) するが、この程度は対応する $\text{mer-}\Lambda\text{-[Co(S-bu)}_3\text{)]}^{3+}$ ($\sim 1 \text{ nm}$ 短波長側へ移動) に比べ小さい。これは擬3回軸の上下のいずれかの側にも大きな疎水性のフェニル基が存在するため、 SO_4^{2-} がアミノ基に十分接近し、水素結合を介したイオン対を生成することにより lel_3 構造を安定化することが困難なためではないかと思われる (図3-26)。つまり、 SO_4^{2-} の存在下においても lel_3 の存在比は大きくなく、主として $\text{chair}_2 \lambda\text{-skew}(\text{lel})$ あるいは $\text{chair} \lambda\text{-skew}_2(\text{lel}_2)$ として存在するものと思われる。この異性体の過塩素酸塩は DMSO 中で第一吸収帯の吸収極大を 496.5 nm に示すが、DMSO と水の混合割合を変化させると吸収スペクトルを測定してみると、体積比

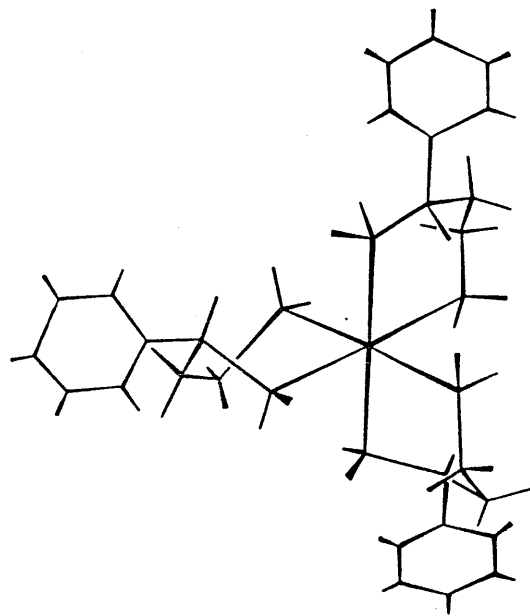


図3-26

擬3回軸方向からみた
 $\text{mer-}\Delta(\lambda\text{-skew}_3)\text{-[Co(S-phtu)}_3\text{)]}^{3+}$ の
 構造

が 1:1 の付近で極大位置を最も短波長側 (493 nm) に示す。この変化の原因は今のところよくわからないが、DMSO と水の割合が 1:1 の付近において、何らかの理由により le_3 型構造が安定化されるためと考えられる。対応する $S-bu$ 錯体、 $mer-\Lambda-[Co(S-bu)_3]^{3+}$ では同様に DMSO-水 の割合を変化させて吸収スペクトルを測定してみると、吸収帯の位置は DMSO の割合が増加するに伴って単調に長波長側へ移動 (489.5 - 491 nm) するのみである。

以上のように、 $[Co(S-phtu)_3]^{3+}$ の各異性体は溶液中ではそれぞれ異なる安定配座をもつことが明らかになった。

一方、結晶中では分子間水素結合や crystal packing 等の種々の影響を受けるため、溶液中における構造、あるいは外的な影響を全く受けない仮想的な錯体における最安定構造 (立体配座解析により求められる最安定構造) と異なる構造をとることも十分考えられる。

Nujol mull 法で測定した固体の吸収スペクトルはいずれの異性体も 499 nm に第一吸収帯の吸収極大を示し、結晶中では溶存状態とは異なる構造をとっていることを示唆している。

2-3. CD スペクトル

前に行った絶対配置の帰属 (2-1, pp 78-85) が正しいとすれば

は", $[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ および $[\text{Co}(\text{S-phtn})_3]^{3+}$ のすべ2の異性体水溶液のCDパターンは, 絶対配置とCD符号に関する経験則を満足させている。

しかしながら, シアステレオマー間には配置効果と隣接効果によるCDの加減性は成立していない。例えば, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{S-bn})]^{3+}$ のCDスペクトル(図3-3, p.72)によれば, S-bnキレート配位子による隣接効果は無視できる程小さいはずであるにもかかわらず, fac- Δ と fac- Λ - $[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ のCDスペクトルは互いに対掌的ではない(図3-9, p.79, 図3-10 p.80)。この結果もまた吸収スペクトルの項で得た結論と同じ, 錯体のキレート環が種々の配座間の平衡にあり, この平衡が異性体により異なっていると考えることにより説明される。

以下, 第一吸収帯領域のCDスペクトルとキレート環の立体配座との関係について考察してみることにする。

2-3-1. $[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ のCDスペクトル

前章で Δ - $[\text{Co}(\text{RR-phtn})_3]^{3+}$ あるいは Δ - (または Λ -) $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ のような配座変換しやすい錯体のCDスペクトルは, 錯イオンと対イオン間のイオン対生成により, ある特定の配座が安定化されるため, この結果安定化された配座による隣接効果の影響が大きくあらわれることを述べた。

$\text{fac-}\Lambda\text{-[Co(S-bu)}_3\text{)]}^{3+}$ はまさにこの例といえる。この異性体の塩化物は、錯体濃度により第一吸収帯領域の CD スペクトルに大きな変化をみせる (図 3-27)。一方、過塩素酸塩では濃度変化 (3.25×10^{-2} から 3.15×10^{-4} M) による CD スペクトルの変化はみられない。また、硫酸イオンを加えることにより、短波長側のマイナスの CD バンドの強度が増大する (図 3-10, p.80)。このような性質は前章で扱った、 $\Lambda\text{-[Co(tu)}_3\text{)]}^{3+}$ の水と類似している (図 3-12, p.81)。すなわち、マイナスの CD バンドの強度増大はイオン対生成により安定化された S-bu キレート環の $\delta\text{-skew}$ 配座に基づく隣接効果に起因すると考えられる。 $\delta\text{-skew}$ 配座の隣接効果はこの

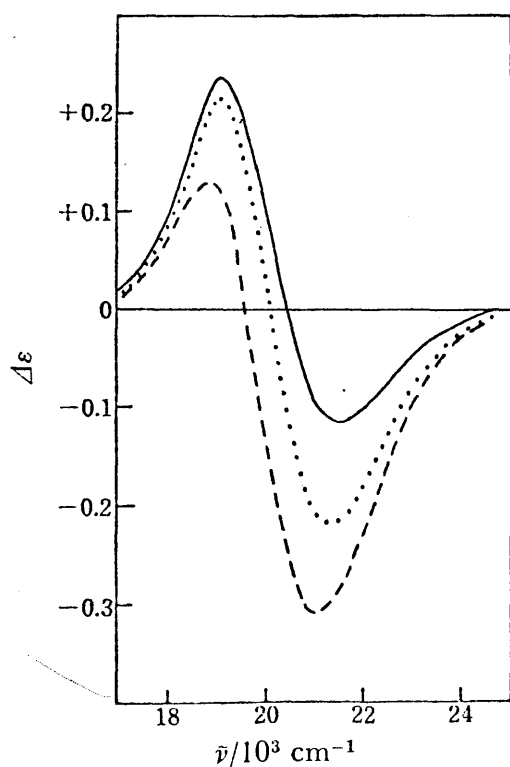


図 3-27

$\text{fac-}\Lambda\text{-[Co(S-bu)}_3\text{)]Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液
 の CD スペクトルの濃度依存性:

4.21×10^{-4} M (—),

4.18×10^{-3} M (·····),

4.17×10^{-2} M (----).

領域にマイナスの CD バンドを示すことが明らかにされている。従って, $fac-\Lambda$ 体水溶液は $chair_3$ と $1el_3$ (δ -skew $_3$) 型構造の平衡にあり, これらの間では配座変換し易いといえる。この結果は吸収スペクトルに関する考察から得られた結論と一致する。

$fac-\Lambda$ 体と対照的に他の 3 異性体の塩化物では錯体濃度による CD スペクトルの変化はほとんど認められない。 $fac-\Delta$ 体では -0.37 ($3.54 \times 10^{-4} M$) \sim -0.30 ($3.66 \times 10^{-2} M$), $mer-\Lambda$ 体では $+0.38$ ($3.13 \times 10^{-4} M$) \sim $+0.34$ ($3.12 \times 10^{-2} M$), $mer-\Delta$ 体では -0.42 ($4.00 \times 10^{-4} M$) \sim -0.39 ($2.72 \times 10^{-2} M$) の変化があるにすぎない。これら 3 異性体と $fac-\Lambda$ 体の間で, 塩化物イオンとのイオン対生成能力に大きな違いはないはずであるから, この結果は $fac-\Lambda$ 体以外では塩化物イオンとの会合により特定の配座が安定化されることが少ないことを示しているのであろう。実際, これら 3 異性体では吸収スペクトルの項で述べたように $fac-\Lambda$ 体ほど配座変換は容易ではないと考えられる。

一方, 図 3-8 (p.79), 図 3-9 (p.79), 図 3-11 (p.80) に示すように, これらの 3 異性体も硫酸イオンを加えることにより, CD スペクトルに大きな変化を示す。これらのうち, $mer-\Lambda$ 体の変化は $fac-\Lambda$ 体の変化と類似している。これら 3 異性体では硫酸イオンの添加によりプラスの

CD バンドが減少し、それに伴い強いマイナスの CD バンドが現れる。前述のように、mer- Λ 体もまた le_3 (δ -skew $_3$) 型構造をとることが出来る。硫酸イオンのようなオキソ陰イオンは錯体のアミノ基の水素と、塩化物イオンより強い水素結合を形成することにより、fac- Λ 体には比べ混みあいの激しい、配座変換し難いキレート環の配座を変換させることが可能になるものと思われる。このようにして、硫酸イオンの存在により、mer- Λ 体もまた le_3 (δ -skew $_3$) 型構造で安定化される。

mer- Δ および fac- Δ 体の CD スペクトルにおいても硫酸イオンを加えることにより、主成分(マイナス)の強度が減少する。今までの議論から、マイナスのバンドの減少は λ -skew 配座の増加を意味するように思われる。しかし、マイナスのバンドの減少に伴い逆符号(プラス)の CD バンドが相補的に増大するのがみられない点で、単なる λ -skew 配座の増加とも異なるように思われる。また、分子模型による考察からも χ 基が axial になり、他のキレート環との立体障害が大きくなるため λ -skew 配座が生成することは困難と思われる。meso-ptn キレート環は 6 員キレート環一般にみられる chair 配座をとり易い傾向に加え、又 χ 基を equatorial に配向させることが出来るため、chair 配座の安定性は非常に高いはずである(図 3-22, p.99)。

$mer-\Delta-$ および $fac-\Delta-[Co(S-bu)_3]^{3+}$ 並びに $mer-\Lambda$ (あるいは Δ)
 および $fac-\Lambda$ (あるいは Δ) $[Co(meso-ptn)_3]^{3+}$ の CD スペクトル におよぼ
 す 硫酸 イオン の 影響 は $mer-\Lambda$ および $fac-\Lambda-[Co(S-bu)_3]^{3+}$ の
 場合 と 大きく 異なる。 後者の 2 つ の Λ 異性体 ($mer-\Lambda$ および
 $fac-\Lambda-[Co(S-bu)_3]^{3+}$) におい て は, 硫酸 イオン の 添加 により
 CD 成分 の 一方 が 増大 する に 伴い, 反対 符号 の CD 成分 が
 減少 し, 2 つ の CD 成分 の 合計 し た 強度 (旋光 強度) に 大
 きな 変化 は みられ ない。 一方, 前者 の 2 つ の Δ 異性体 およ
 び $meso-ptn$ 錯体 におい て は Na_2SO_4 の 添加 により 全体
 の CD 強度 が 減少 する。 二 の よう な CD 変化 の 差 の 原因 に
 つい て は, 現在 の ところ 説明 でき ない か, こゝ で も また
 キレート 環 の 配座 変換 の 容易 さ と 関係 し て いる よう に
 思われ る。 すなわち, 硫酸 イオン を 加える こゝ により 全体 の
 CD 強度 を 減少 する 錯体, $mer-\Delta$, $fac-\Delta-[Co(S-bu)_3]^{3+}$ および
 $mer-\Lambda$, $fac-\Lambda-[Co(meso-ptn)_3]^{3+}$ は 同条件 下 で 全体 と し て の
 CD 強度 の 変化 の 少ない $fac-\Lambda-[Co(S-bu)_3]^{3+}$ および $\Lambda-[Co(tn)_3]^{3+}$
 に くら べ 配位子 間 の 二み あい が 激しく, 配座 の 動き 難い
 構造 である。 上 の 二み あい の 激しい 錯体 の うち で も 特 に
 二み あつ た (図 3-22 p.99) $mer-\Lambda-[Co(meso-ptn)_3]^{3+}$ の CD 変化 (図 3-19
 p.88) は $fac-\Lambda-[Co(meso-ptn)_3]^{3+}$ の せ ゐ (図 3-20. p.88) に くら べ 小さい。
 同様 の 関係 が $mer-\Delta$ および $fac-\Delta-[Co(S-bu)_3]^{3+}$ の CD スペク
 トル におい て も みられ る。 以上 の 結果 は, $mer-\Delta$ および

$\text{fac-}\Delta\text{-[Co(S-bu)}_3\text{)]}^{3+}$ 並びに $[\text{Co(meso-ptu)}_3]^{3+}$ 錯体でみられた硫酸イオンによる CD 変化もまた, 6 員キレート環の配座変換に関係していることを示している。

2-3-2. $[\text{Co(S-phtu)}_3]^{3+}$ の CD スペクトル

図 3-15 (p.83) に $\text{fac-}\Delta\text{-[Co(S-phtu)}_3\text{)](ClO}_4\text{)}_3$ の CD スペクトルを示す。水溶液の CD スペクトルは比較的大きなプラスのバンドを第一吸収帯短波長側に示し, $\lambda\text{-skew(lcl)}$ 配座の存在比がかなり大きいことを示唆している。硫酸イオンを加えることにより, このプラスバンドの強度はさらに増大し, それに伴いマイナスバンドの強度が減少する。これは $\text{fac-}\Lambda\text{-[Co(S-bu)}_3\text{)]}^{3+}$ あるいは $\Lambda\text{-[Co(tu)}_3\text{)]}^{3+}$ の場合と同様, 硫酸イオンと錯イオン間 2 イオン対が形成され, lcl_3 型構造が安定化されるためと考えられる。

DMSO 溶液では水溶液にくらべ第一吸収帯領域の 2 つの CD バンドの強度は共に増大するが, プラスバンドの増加はマイナスバンドの増加にくらべ大きく, 硫酸イオンを加えた場合と同様, $\lambda\text{-skew(lcl)}$ 配座が安定化された結果と考えられる。全体の CD 強度が増加するのは, 吸収帯の分裂が大きくなるためかと思われるが詳細は不明である。

$\text{fac-}\Lambda\text{-[Co(S-phtn)}_3\text{](ClO}_4\text{)}_3$ 水溶液は第一吸収帯領域に1つのプラスのCDバンドを示すのみであるが、その強度は比較的大きい(図3-16. p.84)。また、0.2M Na_2SO_4 および DMSO 溶液において、CD 強度は減少するが、CD ノブーンに変化はなく、 chair_3 配座で安定に存在していると思われる $\text{fac-}\Lambda\text{-[Co(meso-ptn)}_3\text{](ClO}_4\text{)}_3$ の CD スペクトル(図3-20 p.88)の特徴と類似している。従って、この結果は吸収スペクトルの項で得た結論と同様、この異性体における chair_3 配座の安定性の高さを示しているものと考えられる。

以上の2つの異性体の CD スペクトルは対応する S-bu 錯体 ($\text{fac-}\Delta\text{-[Co(S-phtn)}_3\text{]}^{3+} \sim \text{fac-}\Lambda\text{-[Co(S-bu)}_3\text{]}^{3+}$, $\text{fac-}\Lambda\text{-[Co(S-phtn)}_3\text{]}^3 \sim \text{fac-}\Delta\text{-[Co(S-bu)}_3\text{]}^{3+}$) の気水と類似した特徴を示しているが、一方、 $\text{mer-}\Delta\text{-[Co(S-phtn)}_3\text{](ClO}_4\text{)}_3$ の CD スペクトル(図3-14 p.83)は対応する $\text{mer-}\Lambda\text{-[Co(S-bu)}_3\text{](ClO}_4\text{)}_3$ の気水(図3-11. p.80)とはいくらか異なる特徴を示す。 $\text{mer-}\Lambda\text{-[Co(S-bu)}_3\text{](ClO}_4\text{)}_3$ の 0.2M Na_2SO_4 溶液あるいは DMSO 溶液は水溶液では観測されないマイナスの CD バンドがあらわれ、 $1e_3$ ($\delta\text{-skew}_3$) 型構造の生成を示すのに対し、 $\text{mer-}\Delta\text{-[Co(S-phtn)}_3\text{]}^{3+}$ では 0.2M Na_2SO_4 溶液においても CD 強度が減少するのみでプラス成分(バンド)の出現は観測されない。これは吸収スペクトルの項で述べたように $\text{mer-}\Delta$ 体においては擬3回軸のいずれの側にも大きな π -IV 基が存在する

ため、 SO_4^{2-} イオンが錯イオンに十分接近することができず、従ってイオン会合形成により $1e1_3 (\lambda\text{-skew}_3)$ 型構造を安定化し難いためと思われる(図3-26, p.107)。水とDMSOの混合割合を変化させてCDスペクトルを測定してみると、体積比が1:1の付近で最も大きなプラスバンドが観測され(図3-28)、この時前述のように第一吸収帯は最も短波長側(493nm)に移動する。この変化は何らかの理由により $1e1_3 (\lambda\text{-skew}_3)$ 型構造が安定化された結果と考えられる。一方、対応する $mer\text{-}\Lambda\text{-}[Co(S\text{-}bn)_3](ClO_4)_3$ では、同様の測定において、DMSOの混合割合が増加するに伴い、単調にマイナスのCDバンドの増加がみられるのみである。

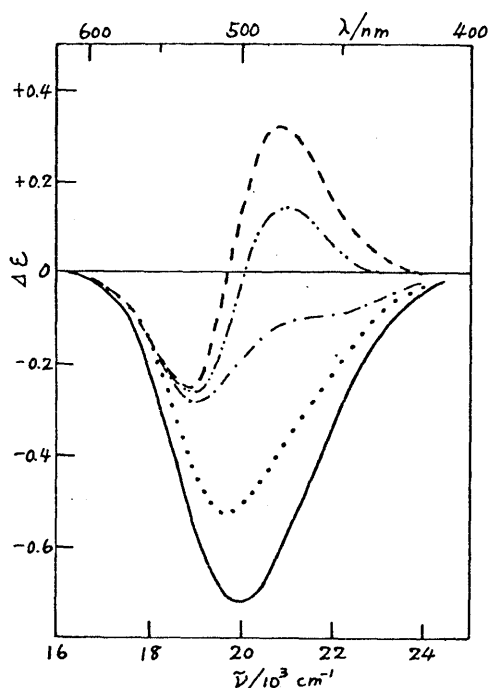


図3-28

水-DMSO系における $mer\text{-}\Delta\text{-}[Co(S\text{-}phtn)_3](ClO_4)_3$ ($1.21 \times 10^{-3} M$) のCDスペクトル

- DMSO 0% (水 100%)
- DMSO 5%
- DMSO 50%
- · - · - DMSO 80%
- · - · - DMSO 100%

このように, $\text{mer-}\Delta\text{-[Co(S-phtn)}_3\text{)]}^{3+}$ は対応する $\text{mer-}\Lambda\text{-[Co(S-bn)}_3\text{)]}^{3+}$ とは異なった性質を CD スペクトルに示す。

以上のように $[\text{Co(S-phtn)}_3]^{3+}$ の各異性体はそれぞれ特徴ある CD スペクトルを第一吸収帯領域に示すが, これらは最後に述べた $\text{mer-}\Delta\text{-[Co(S-phtn)}_3\text{)](ClO}_4\text{)}_3$ の水-DMSO の系における変化を除きすべて対応する $[\text{Co(S-bn)}_3]^{3+}$ の異性体の構造を基にして説明される。すなわち, S-phtn 錯体の CD スペクトルの特徴は S-bn キレート環内のメチル基が大きなフェニル基で置きかえられたため, 置換基の立体的な影響が S-bn 錯体にくらべ顕著になった結果とみなすことができる。

2-4. 異性体間の生成比

一般に立体反撥の大きな異性体は生成し難い(生成比が小さい)ことが知られている。例えば, $[\text{Co(RR-ptn)}_3]^{3+}$ においては, 配位子間の二みあいの激しい Λ 体は, 異性体分布が平衡になるような条件下では生成せず, 反応機構(反応速度)的に制御された方法でのみ少量生成するにすぎない。

また, 立体反撥の大きい, Δ 生成比の小さな異性体の d-d 吸収帯は長波長側に観測される傾向がある。

$\Lambda(\text{ob}_3)\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{)]}^{3+}$ の第一吸収帯(488 nm)が $\Delta(\text{ob}_3)\text{-[Co(RR-ptn)}_3\text{)]}^{3+}$ (482 nm) より長波長側にみられるのはこの例である。

立体配座解析の計算²¹⁻²³⁾によれば, $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ において chair_3 と skew_3 (lel_3) 配座のいずれがより安定であるかは用いる potential function あるいは parameter の選び方により異なる結果となる。しかしながら, キレート環同士の反撥の程度を反映する非結合相互作用 (non-bonded interaction) エネルギーの大きさのみについて比較してみると, skew_3 (lel_3) の方が chair_3 配座より常に小さい (安定である)。従って, 吸収スペクトルの項で述べた lel_3 (skew_3) をとった場合には ob_3 (skew_3) あるいは chair_3 配座よりも吸収帯が短波長側に移動するのも, 配位子間の反撥の大きさが吸収帯の位置に反映された例とみなすことができる。

実験の項で述べたように, 活性炭を加え $\text{Co}(\text{II})$ を空気酸化して得られる $[\text{Co}(\text{S-phtn})_3]^{3+}$ は又種類の異性体の混合物であり, その生成比は $\text{fac-}\Delta : \text{mer-}\Delta = 1.4 : 1.0$ であった。また一方, $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{S-phtn})_2]^+$ と S-phtn の反応によつて得られる $[\text{Co}(\text{S-phtn})_3]^{3+}$ の異性体分布は $\text{fac-}\Lambda : \text{fac-}\Delta : \text{mer-}\Delta = 1 : 5 : 8$ であった。もし, 配位子間, 配位子内の相互作用を全く無視して統計的に異性体が生成すると仮定するならば, 生成比は $\text{mer-}\Lambda : \text{fac-}\Lambda : \text{mer-}\Delta : \text{fac-}\Delta = 3 : 1 : 3 : 1$ となるはずである。ところが, いずれの合成法においても Λ 体の生成は非常に少ないか, あるいは全く生成しなかった。

このような生成比にあらわれた結果もまた、吸収スペクトルおよびCDスペクトルに関する考察から得られた異性体間の安定配座の相違によつて説明される。即ち、 $fac-\Delta$ 体は配位子間の二みあいの最も少ない $1e_3 (\lambda-skew_3)$ 型構造をとるこゝかできるのに対し、 $fac-\Lambda$ 体は配位子間の反撥の大きい $chair_3$ 構造が安定配座とならざるを得ない。また、 $mer-\Delta$ 体では $chair$ と $\lambda-skew (1e)$ 配座が混合して存在するものと思われるが $1e_3$ 型構造をとるこゝも可能である。いずれの合成法によつても生成が認められなかった $mer-\Lambda$ 体の構造を分子模型を用いて考察してみると次の点か明らかになる。 $mer-\Lambda (chair_3)$ 構造

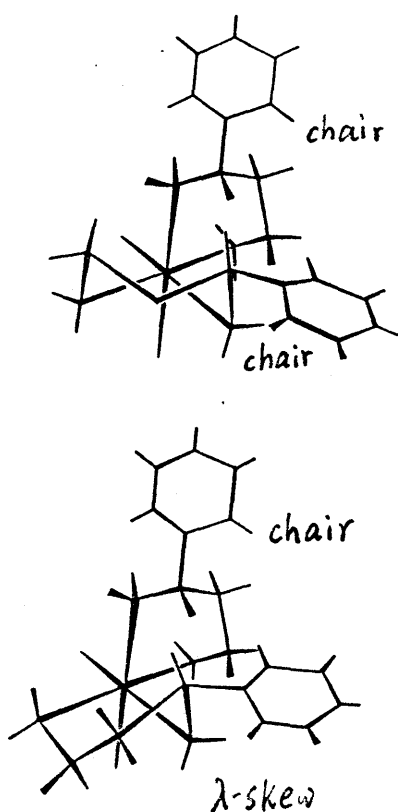


図 3-29.

$endo-mer-\Lambda-[Co(S-phthalate)_3]^{3+}$ の 270° キレート環同士が接近した部分

において互いに近い位置にある二つのキレート環の一方、あるいは両方が mer- Δ 体の場合に考えたように、 λ -skew(ob)配座になることにより、反撥を多少やわらげたとしても、フェニル基同士は依然として近い位置 (endo) にある (図 3-29)。従って、他の異性体にくらべ熱力学的に不安定であると思われる。

単離した mer- Δ 体に活性炭を加え、室温水溶液中で平衡化実験を試みたが、錯体はすべて Co(II) に還元されてしまった。また、同様の実験を DMSO 中で試みたところ、錯体は Co(II) に還元されなかったが、異性化もおこらなかった。

活性炭を加え、Co(II) を空気酸化して得られる $[\text{Co}(\text{S-bu})_3]^{3+}$ の異性体分布は mer- Δ : fac- Δ : fac- Λ : mer- Λ = 1 : 2 : 4.2 : 13.7 であった。分子模型による考察から最も不安定と考えられ (図 3-24 (a), p.102), かつ、第一吸収帯を最も長波長側に示す mer- Δ - $[\text{Co}(\text{S-bu})_3]^{3+}$ の生成比は最も小さい。また、fac- Λ と mer- Λ 体の生成比がほぼ統計的な生成比 1 : 3 に等しいのは、両異性体の第一吸収帯の吸収極大位置が共に 489.5 nm にみられることと関連し、ほぼ等しい熱力学的安定性をもつためであろう。同様な条件下で $[\text{Co}(\text{S-phtu})_3]^{3+}$ を合成した際には二種類の異性体しか生成しないのに対し、

$[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ の合成においては 4 種類の可能な異性体がすべて生成している点に相違はあるものの、 Δ 体 (S-phtn 錯体の Λ 体に対応する) の生成比はやはり小さい。両錯体における異性体の生成比の違いは、吸収スペクトルおよび CD スペクトルにおいてもみられたように、 S-phtn キレートが S-bn キレートのメチル基にくらべ大きなフェニル基をもつため、置換基の立体的な影響が $[\text{Co}(\text{S-phtn})_3]^{3+}$ においてより強くあらわれた結果と考えられる。

IV. 結論

S-bn (*(S)*-1,3-ブタンジアミン) または S-phtn (*(S)*-1-フェニル-1,3-プロパンジアミン) を含むテトラアミンおよびトリス型コバルト(III) 錯体を合成した。 S-bn では金属にキレート配位した際、メチル基を equatorial に配向させる配座として chair または δ -skew が考えられる。一方、 S-phtn キレートは chair あるいは λ -skew 配座をとった場合にフェニル基は equatorial に配向する。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{S-bn})]^{3+}$ および $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{S-phtn})]^{3+}$ 水溶液の CD 強度は非常に小さくキレート環は主として chair 配座をとっていると考えられる。

$[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ の 4 種の異性体 ($\text{mer-}\Delta$, $\text{mer-}\Lambda$, $\text{fac-}\Delta$, $\text{fac-}\Lambda$)

DMSO-水(1:1) 溶液中では非常に強度が増大する。
これは何らかの理由により λ -skew 配座が安定化されるため
と思われる。

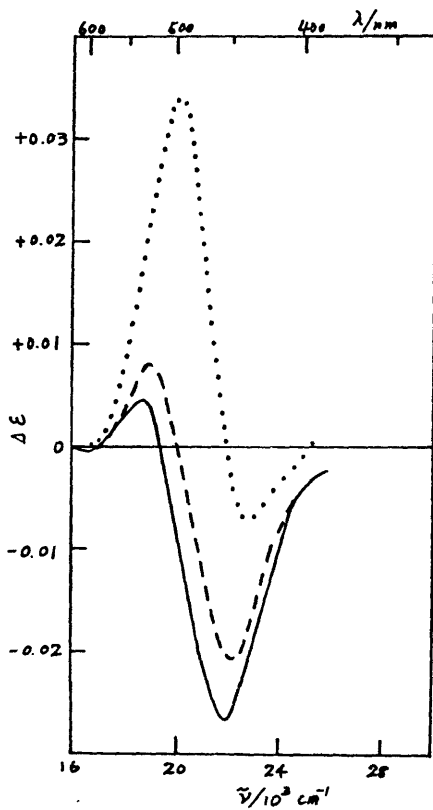


図 3-5

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{S-phtn})](\text{ClO}_4)_3$ の

CD スペクトル

水 (——),

0.2 M Na_2SO_4 (-----),

DMSO-水(1:1) (.....).

2. トリス[(S)-1,3-ブタンジアミン], トリス[(S)-1-フェニル-1,3-プロピオン
ジアミン] および トリス(メチル-2,4-ペンタンジアミン) コバルト(III) 錯体

2-1. 異性体の帰属

$[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ および $[\text{Co}(\text{S-phtn})_3]^{3+}$ には共に 4 種の異性体 (2 種
のジアステレオマーの組, mer- Δ , mer- Λ ; fac- Δ , fac- Λ) が可能
である。 chair₃ 配座における $[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ の 4 異性体

されるためであるとして説明される。一方、 Δ 体(mer- Δ , fac- Δ)においても共存イオンによる吸収極大位置およびCDスペクトルの変化がみられる。分子模型による考察からイオン対形成により chair₂ δ -skew(ob)構造が安定化されるように思われるが、スペクトル変化の原因は必ずしも明らかではない。

$[\text{Co}(\text{S-phtn})_3]^{3+}$ では置換基が大きいため、 $[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ に比べ異性体による安定配座の違いは、より大きくあらわれることが期待される。実際、単離された3異性体は第一吸収帯を492nm(fac- Δ), 495nm(mer- Δ)および499nm(fac- Λ)に示し、異性体により安定配座はかなり異なることを示唆している。CDスペクトルおよび対応する $[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ の異性体における配座平衡を併せて考えることにより各異性体の水溶液中での安定な構造を推定してみると次のようになる。fac- Δ 体では chair₃ と λ -skew₃(lel₃)の平衡はかなり λ -skew₃(lel₃)側に偏っている。一方、fac- Λ 体では chair₃構造の安定性が高い。また、mer- Δ 体ではキレート環同士の反撥をやわらげるため chair₂ λ -skew(lel)構造をとっているものと思われる。

異性体間の生成比並びに吸収、CDスペクトルにおいて観察される $[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ と $[\text{Co}(\text{S-phtn})_3]^{3+}$ 錯体の対応する異性体間の性質の差は、置換基(フェニル基,

メチル基)による立体反撥の大きさの違いを考慮することにより説明される。

引用文献

- 1) F. Mizukami, H. Ito, J. Fujita, and K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45, 2129(1972).
- 2) B. E. Douglas, *Inorg. Chem.*, 4, 1813(1965).
- 3) K. Ogino, K. Murano, and J. Fujita, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 4, 351(1968).
- 4) R. Kuroda, J. Fujita, and Y. Saito, *Chem. Lett.*, 1975, 225.
- 5) T. G. Appleton and J. R. Hall, *Inorg. Chem.*, 9, 1807(1970).
- 6) T. G. Appleton and J. R. Hall, *Inorg. Chem.*, 10, 1717(1971).
- 7) J. E. Sarneski and C. N. Reilley, *Inorg. Chem.*, 13, 977(1974).
- 8) P. G. Beddoe, M. J. Harding, S. F. Mason, and B. J. Peart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1971, 1283.
- 9) T. Nomura, F. Marumo, and Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42, 1016(1969).
- 10) H. Boucher and B. Bosnich, *Inorg. Chem.*, 15, 1417(1976).
- 11) H. V. F. Schousboe-Jensen, *Acta Chem. Scand.*, 26, 3413(1972).
- 12) E. Yasaki, I. Oonishi, H. Kawaguchi, S. Kawaguchi, and Y. Komiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43, 1354(1970).
- 13) K. Matsumoto, S. Ooi, and H. Kuroya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43, 1903(1970).
- 14) K. Matsumoto, M. Yonezawa, H. Kuroya, H. Kawaguchi, and S. Kawaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43, 1269(1970).
- 15) R. Nagao, F. Marumo, and Y. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 29, 2438(1973).
- 16) Y. Saito, *Coord. Chem. Rev.*, 13, 305(1974).
- 17) 市田, 佐藤, 斎藤, 第27回錯塩化学討論会
講演要旨集, p.45 (1977).
- 18) A. Kobayashi, F. Marumo, and Y. Saito, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 29, 2443(1973).

- 19) A. Kobayashi, F. Marumo, and Y. Saito, *Acta Crystallogr.*, Sect. B, 28, 3591(1972).
- 20) 佐藤, 斎藤. 第27回錯塩化学討論会講演要旨集, p.41 (1977).
- 21) C. J. Hawkins, "Absolute Configuration of Metal Complexes" Wiley-Interscience, New York, N. Y., 1971.
- 22) R. J. Geue and M. R. Snow, *J. Chem. Soc. A*, 1971, 2981.
- 23) S. R. Niketic and F. Woldbye, *Acta Chem. Scand.*, 27, 621 (1973).
- 24) L. J. DeHayes and D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, 12, 1505(1970).
- 25) 中山, 大井, 黒谷. 第35春季年会, 3D09 (1977).
- 26) C. Harries and T. Haga, *Ber*, 32, 1191(1899).
- 27) B. Bosnich and J. MacB. Harrowfield, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 3426(1972).
- 28) C. J. Dippel, *Rec. Trav. Chim.*, 50, 525(1931).
- 29) J. C. Bailar, Jr. and J. Works, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 234 (1946).
- 30) M. Fujita, Y. Yoshikawa, and H. Yamatera, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1975, 941.
- 31) J. Corey and J. C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2620(1959).
- 32) F. Mizukami, H. Ito, J. Fujita, and K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 2410(1973).
- 33) R. Kuroda and Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 433 (1976).
- 34) N. Tanaka, Y. Kobayashi, and M. Kamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 40, 2839(1967).

- 35) K. Ogino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42, 447(1969).
- 36) S. F. Mason and B. J. Norman, *Proc. Chem. Soc.*, 1964, 339.
- 37) S. F. Mason and B. J. Norman, *Chem. Commun.*, 1965, 48.
- 38) S. F. Mason and B. J. Norman, *Chem. Commun.*, 1965, 74.
- 39) P. G. Beddoe and S. F. Mason, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 4, 433(1968).
- 40) J. R. Gollogly and C. J. Hawkins, *Chem. Commun.*, 1968, 689.
- 41) J. E. Sarneski and F. L. Urbach, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 884(1971)
- 42) H. L. Smith and B. E. Douglas, *Inorg. Chem.*, 5, 789(1966).
- 43) A. Pajunen, K. Smolander, and I. Belinskij, *Suom. Kemistil. B*, 45, 317(1972).
- 44) R. S. Cahn, C. K. Ingold, and V. Prelog, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 5, 385(1966).
- 45) E. Strack and H. Schwaneberg, *Ber*, 67, 39(1934).
- 46) E. Balieu, P. M. Boll, and E. Larsen, *Acta Chem. Scand.*, 23, 2191(1969).
- 47) S. G. Cohen and S. Y. Weinstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 725(1964).
- 48) A. Werner and H. Gruger, *Z. Anal. Chem.*, 16, 398(1898).
- 49) E. Fischer, H. Scheibler, and R. Groh, *Chem. Ber.*, 43, 2020 (1910).
- 50) B. Sjoberg, B. Hansson, and D. Dahlbohm, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1057(1962).
- 51) C. J. Hawkins and G. A. Lawrance, *Aust. J. Chem.*, 26, 2401 (1973)
- 52) C. J. Hawkins, E. Larsen and I. Olsen, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1915(1965).

- 53) S. Yano, H. Ito, Y. Koike, J. Fujita, and K. Saito,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 42, 3184(1969).
- 54) J. L. Sudmeier, G. L. Blackmer, C. H. Bradley, and F. A.
Anet, J. Am. Chem. Soc., 94, 757(1972).
- 55) S. Arakawa, K. Kashiwabara, J. Fujita, and K. Saito,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 2331(1977).
- 56) R. Kuroda and S. F. Mason, J. Chem. Soc. Dalton, 1977,
1016.
- 57) S. Arakawa, K. Kashiwabara, J. Fujita, and K. Saito,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 2108(1977).
- 58) 久司, 蔵本, 多田, 鈴木, 米田, 日本化学会 第29秋季年会
3M21 (1973).
- 59) 沖山, 佐藤, 齊藤, 日本化学会 第37春季年会発表予定