

報告番号

※ 第 1519 号

主論文の要旨

題名

6員ジアミンキレート環を含む
コバルト(Ⅲ)錯体の立体化学

氏名 小島 正明

主論文の要旨

報告番号

※ 第1519号

氏名

小島 正明

第1章 序論

5員ジアミンキレート環を含む金属錯体の研究は非常に詳細に行われている。その結果、キレート環は非平面のゴ-シュ (*gauche*) 配座をとっていること、光学活性錯体においては旋光性 (旋光分散 (ORD), 円二色性 (CD)) と絶対配置の間には密接な関係があること、CDスペクトルにおけ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いる。

一方、6員ジアミンキレート環を含む金属錯体、殊に光学活性錯体の研究例は少ないが、その結果には光学活性な5員ジアミンキレート錯体で知られている上述の一般則 (経験則) が成立しない例がみうけられる。6員キレート環は5員キレート環にくらべ多種の配座、例えばいす形 (*chair*), スキュー形 (*skew*), 舟形 (*boat*) 等をとることが可能と思われる。また、多くの錯体においてこれらの配座、特に *chair* と *skew* の間のエネルギー差は小さく相互変換が容易であり、溶液中においてはこれらは平衡で存在していることが、

核磁気共鳴(NMR), 立体配座解析等の研究により明らかにされている。この配座平衡は主として錯体内の他の配位子との立体的相互作用に依存するとされているが, その他, 温度, 共存イオン, 溶媒の種類等により変化すると考えられる。また, 配座平衡の変化は旋光性に影響を与えると考えられるため光学活性な6員ジアミンキレート錯体のCDスペクトルにおいて5員キレート錯体で見られる一般則が成立しないのは, この配座平衡の変化が関係しているように思われる。そこで, 本研究では6員ジアミンキレート環を含む光学活性なコバルト(III)錯体をいくつか合成し, 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, 配座変換をおこす因子について考察することにした。

第2章. (RR)-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

一系列の錯体 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_n(\text{RR-ptn})_{3-n}]^{3+}$ ($n=0, 1, 2$, $\text{RR-ptn} = (\text{RR})\text{-2,4-ペンタンジアミン}$) を合成した。配位子間のこ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, こみあいの小さい

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)は陰イオンの種類(硫酸イオン, ハロゲンイオン)によらず同じであった。 Δ 体過塩素酸塩に塩化物イオンを加えた時の CD 変化より求めたイオン会合定数が、イオン会合吸収帯領域における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、一方のメチル基がアキシアル(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 体のキレート環は溶存状態では λ -skew (2つのメチル基は共にエクワトリアル(equatorial)と chair 配座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 体錯陽イオンと硫酸イオン等のオキソ陰イオンの間で有効に水素結合を形成するためには、オキソ陰イオンは錯体の3回軸方向から接近し、RR-ptn キレート環は λ -skew₃ (el₃) 構造をとる必要がある。(chair₃ あるいは δ -skew₃ (ob₃) 構造では都合よく水素結合を形成し得ない) 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 CD スペクトルに与える影響がオキソ陰イオン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 z 回転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 (lel_3) 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歪みがかかった構造ではあるが, λ -skew₃ (ob_3) 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⁺ 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果なるためと考えられる。

Δ -および Λ -[Co(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 -[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であるが, 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 キレート環を含むコバルト
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-プロピオ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

S-bn ((S)-1,3-ブタンジアミン) 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 と δ -skew が考えられる。一方、
S-phtn ((S)-1-フェニル-1,3-プロピオンジアミン) 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。RR-ptn キレート環が2つの
メチル基を equatorial に配向させる方法は λ -skew
配座のみであることを考えると、S-bn あるいは
S-phtn キレート環の配座変換は RR-ptn キレート環にくら
べより容易であると思われる。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{S-bn})]^{3+}$ 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

擬対称面をもつ chair 配座をと、こいゝと考ゑられる。

$[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ には 4 種の異性体 (mer- Δ , mer- Λ , fac- Δ , fac- Λ) が考ゑられるかこいゝはすべし単離された。4 異性体は第一吸収帯の吸収極大を 490 nm 付近に示すことかテトラアンミン錯体と同様、キレート環は基本的には chair 配座をと、こいゝと思われゑる。しかし、chair₃ 構造ではキレート環同士のこみあいが、より大きいと考ゑられる fac- Λ 体の方が fac- Δ 体より短波長側に吸収極大を示すこと、同じくこみあいがより大きいと考ゑられる mer 体と対応する fac 体、すなわち mer- Δ と fac- Δ , mer- Λ と fac- Λ の間では吸収極大位置の差がほとんどみられぬこと等かから chair と δ -skew 配座間の平衡は異性体により、かなり異な、こいゝと考ゑられる。分子模型による考察および吸収、CD スペクトルから水溶液中での各異性体の配座をある程度推定することが可能である。この結果、fac- Λ 体では chair₃ の他に δ -skew₃(lel₃) 構造がいくぶん存在してゑるものと思われゑるが、一方、fac- Δ 体においては δ -skew₃(ob₃) 構造の熱力学的安定性は chair₃ 構造にくらゑ非常に低く、平衡状態ではほとんど chair₃ として存在してゑると考ゑられる。mer 体 (mer- Δ および mer- Λ) では

互いに接近した2つのキレート環(の一方)が δ -skew 配座をとることにより反撥をやわらげていると思われる。 Λ 体 (mer- Λ , fac- Λ) の共存イオン (SO_4^{2-}) による吸収極大位置および CD スペクトルの変化は共に、イオン対生成により δ -skew₃ (lel₃) 配座が安定化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 SO_4^{2-} 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 mer- Λ 体を除く種の異性体が単離された。 $[\text{Co}(\text{S-phtn})_3]^{3+}$ は大きな π - π 置換基を有するため、 $[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ にくら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、単離された異性体は第一吸収帯を 492 nm (fac- Δ), 495 nm (mer- Δ), および 499 nm (fac- Λ) に示し、異性体により安定配座が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 (S-phtn と S-bn は安定配座が異なるので $[\text{Co}(\text{S-phtn})_3]^{3+}$ の Δ 体に対しては $[\text{Co}(\text{S-bn})_3]^{3+}$ の Λ 体に対応することになる)

における配座平衡を併せと考えることにより、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) 側に偏している。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 $[\text{Co}(\text{S-bu})_3]^{3+}$ と $[\text{Co}(\text{S-phth})_3]^{3+}$ 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。