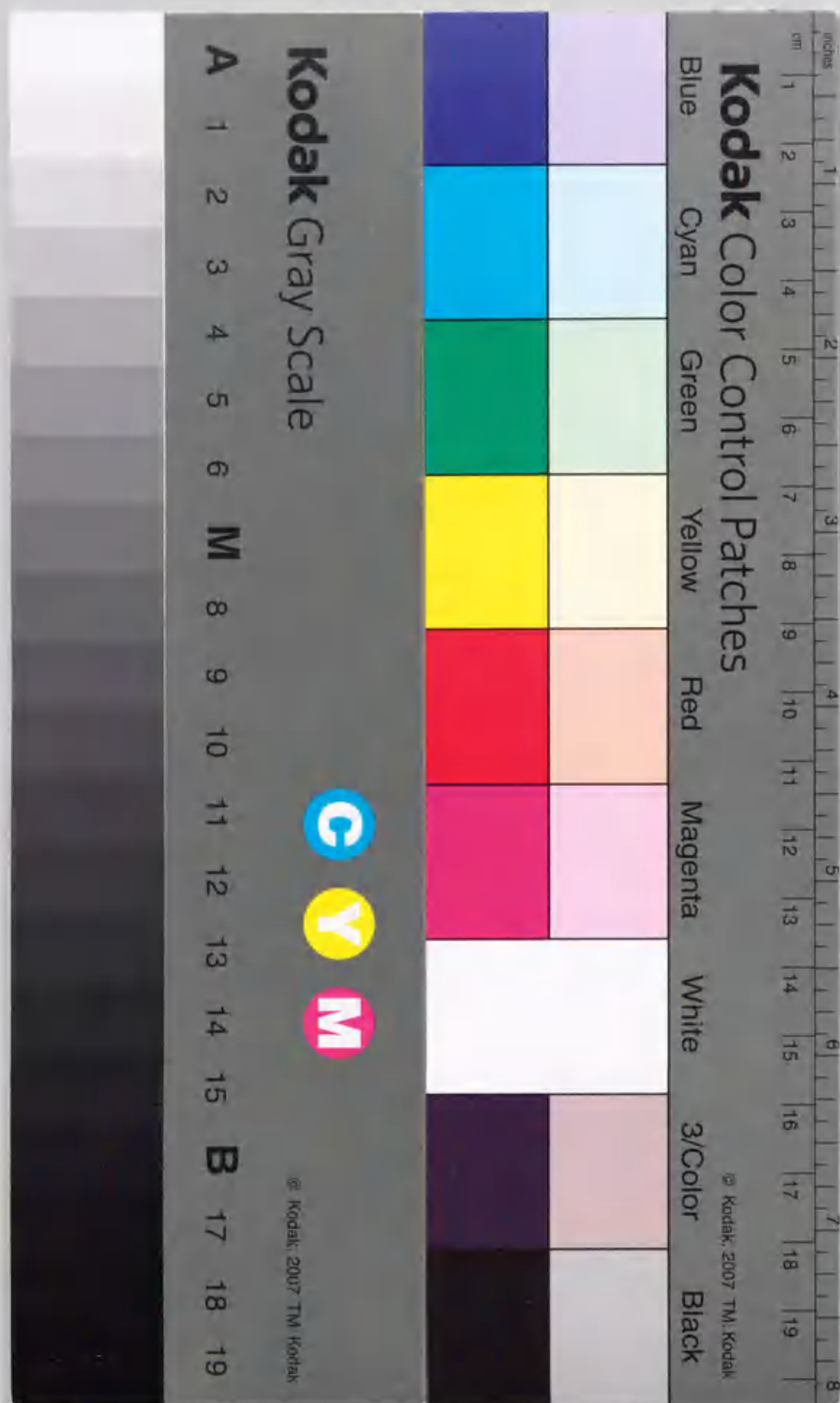


2,2'-ピペリジン N,N'-ジオキソド及びその類似化合物
を配位子とする金属錯体の立体化学と異性化反応

菅野秀明



①

学 位 論 文

2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド及びその類似化合物
を配位子とする金属錯体の立体化学と異性化反応

菅 野 秀 明

目 次

序論	1
第1章 2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシドとその遷移金属錯体に関する従来の研究と本研究の目的	2
1・1 2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシドの性質	2
1・2 2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシドを配位子とする遷移金属錯体	4
1・2・1 錯体の合成	4
1・2・2 赤外線吸収スペクトル	5
1・2・3 電子スペクトル	6
1・2・4 立体化学	7
1・2・5 その他の2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド錯体	11
1・3 本研究の目的	12
1・4 試薬と測定	14
1・5 配位子と溶媒の略号	16
第2章 トリス(2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド)クロム(Ⅲ)錯体及びその3,3'-ジメチル誘導体の性質と立体化学	19
2・1 トリス(2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド)クロム(Ⅲ)錯体の立体化学と異性化及びラセミ化反応	19
2・2 トリス(3,3'-ジメチル-2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド)クロム(Ⅲ)錯体の配座ジアステレオ異性体	40
第3章 2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシドと種々の2座配位子を含む混合配位子錯体の立体選択性, 及び異性化とラセミ化反応	54

3・1	2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシドとエチレンジアミンを配位子とするクロム(Ⅲ)錯体の立体選択性	54
3・2	2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシドまたはその3,3'-ジメチル誘導体を含むビス(1,10-フェナントロリン)及びビス(2,2'-ビピリジン)クロム(Ⅲ)錯体の立体選択性	62
3・3	2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシドまたはその3,3'-ジメチル誘導体を含む(アセチルアセトナト)クロム(Ⅲ)錯体の立体選択性, 及び異性化とラセミ化反応	72
3・4	オキサラトまたはマロナトイオンを含むビス(2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド)クロム(Ⅲ)錯体の異性化とラセミ化反応	93
3・5	2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシドまたはその3,3'-ジメチル誘導体を含む(アセチルアセトナト)(2,2'-ビピリジン)クロム(Ⅲ)錯体の立体選択性	111
3・6	2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシドまたはその3,3'-ジメチル誘導体を含むコバルト(Ⅲ)の混合配位子錯体の立体選択性とラセミ化反応	119
第4章	2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシドを含むクロム(Ⅲ)錯体の異性化とラセミ化反応に及ぼす置換基の電子的効果	136
4・1	2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシドの4,4'位誘導体を配位子とするクロム(Ⅲ)のトリス錯体の異性化とラセミ化反応	136
4・2	アセチルアセトナトの3位誘導体を含むビス(2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド)クロム(Ⅲ)錯体の異性化とラセミ化反応	166
第5章	トリス(2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド)クロム(Ⅲ)錯体とその4,4'位誘導体の異性化反応に及ぼす溶媒効果	190

第6章	総括	232
	引用文献	236
	謝辞	258
	副論文	259
	参考論文	262

序 論

あらゆる錯体化学の分野において、立体化学は基礎である。錯体の重要な立体化学的な特徴にキレート環の形成があり、キレート環が種々の配座（コンホメーション）をとることがある。錯体ではしばしば立体選択性や立体規制が見られ、多くの錯体でキレート環の配座の寄与が述べられてきた。ジアミンなどの2座配位子のキレート環は、溶液中で非常に速く配座が相互変換し、その速度論的な研究は一般にきわめて困難であることが知られている。そのために、このようなキレート環の配座は、ほとんどすべてが結晶中や溶存状態で平衡論的に研究されてきた。しかしながら、それらの速度論的な知見は、錯体化学だけでなく金属酵素や金属錯体触媒の機能解明など、他の分野でも非常に重要となってきた。最近、ごくわずかな錯体について、キレート環の配座の変換速度が報告された。しかし、このような研究は緒についたばかりである。

これまでに膨大な数のキレート錯体が知られているが、それらに含まれるキレート環の員数はほとんど5または6である。7員以上のキレート環は一般に形成しにくく、これまで報告された錯体はわずかであった。従って、このような錯体の性質や立体化学についての知見は非常に不足していた。光学異性は、Wernerが配位説を提唱した当時から錯体の重要な異性現象として知られている。近年は、円偏光二色性（CD）スペクトルを用いて多くの錯体の光学異性が研究されてきた。そして、5、6員キレート環を含む錯体では、錯体の絶対配置とCDスペクトルとの経験的な関係が見出された。一方、7員キレート環を含む錯体では、この経験則は適用できないことがこれまでの研究で述べられた。しかし、7員キレート環を含む光学活性錯体は、ごくわずかに報告されているだけであった。

2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド (bpdo) は、2つの酸素原子で種々の金属に配位し、ねじれた構造の7員キレート環を形成することが、これまでの研究で知られていた。そして、きわめて多くのbpdo錯体が報告されたが、それらの立体化学はほとんど研究されていなかった。また、光学活性なbpdo錯体も知られていなかった。本論文ではこのようなbpdo錯体を用いて、錯体の立体化学や反応性、7員キレート環を含む錯体の旋光性などを明らかにすることにした。

第1章 2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシドとその遷移金属錯体に関する従来の研究と本研究の目的

2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド (または2,2'-ビピリジン 1,1'-ジオキシド, bpdoと略, 図1) は1955年に萩庭¹⁾, その翌年には落合²⁾によって合成された。1962年にNyholmらが, bpdoを配位子とする最初の金属錯体を報告した³⁾。翌年, Quaglianoらは, 一連の第1遷移金属のbpdo錯体を合成した。そして, 赤外線 (IR) 吸収スペクトルから, bpdoは2つの酸素原子で金属に配位し, ねじれた構造の7員キレート環を形成していると述べた^{4,5)}。このねじれた構造は, 後に2種のbpdo錯体のX線結晶解析で確認された^{6,7)}。7員キレート環を容易に形成する2座配位子はきわめて数少ないこと, 酸素・酸素配位としてはまれな無電荷の2座配位子であることなどから興味を持たれ, これまでにきわめて多くのbpdo錯体が合成された⁸⁻¹⁰⁾。

bpdoとその錯体に関する研究は, bpdoの基本骨格をなすピリジン N-オキシド (またはピリジン 1-オキシド, pyoと略) と, その錯体についての知見に基づくところが多い。pyoは酸素配位の無電荷の単座配位子である。その金属錯体は数多く知られ, 種々の分光学的性質や分子構造などが詳細に研究されている⁸⁻¹¹⁾。この章では初めに, bpdoとpyo, 及びこれらの遷移金属錯体に関するこれまでの研究の概要を述べ, 次に本研究の目的を述べる。

1・1 2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシドの性質

bpdoは, pyoの合成法^{12,13)}に準じ, 2,2'-ビピリジン(bpy)の酢酸溶液を過酸化水素

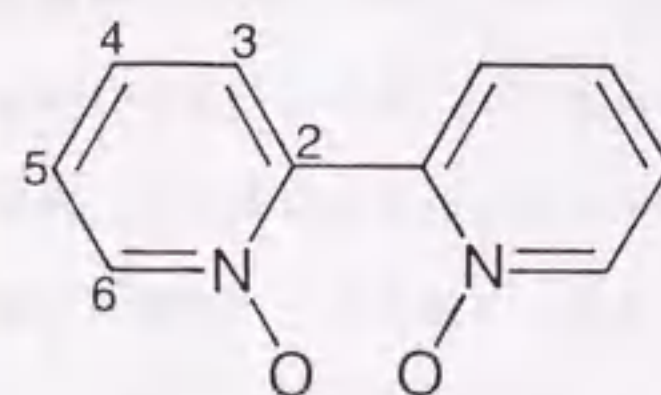


図1 2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド (bpdo)

水で酸化し, 無色結晶として得られる^{1,2)}。また, bpyをメタクロロ過安息香酸で酸化してもbpdoが得られている¹⁴⁾。pyoのN-O結合は強固で, PCl_3 などの強い還元剤でなければピリジンに還元されない¹⁵⁾。bpdoも同様に, 酸性, 塩基性の熱水溶液中でも加水分解せず, bpyに還元するには PCl_3 や SOCl_2 と混合して加熱したり, 亜鉛末を加えて乾留する方法が知られている¹⁾。ポーラログラフィーを用いて求められたbpdoの還元電位は, -0.83V (対SCE)である²⁾。pyoは, ピリジンではきわめて困難である4位の置換反応が容易に起こる¹¹⁾。同様に, bpyでは非常に困難な4,4'位の置換反応も, bpdoでは容易である^{1,2,17-20)}。pyoでは, このような反応性やN-O結合の性質について詳しく研究されているが, bpdoはpyoに準ずるものと考えられ, あまり研究されていない^{1,2,8-11)}。

pyoのN-O結合は, ピリジン環の窒素原子が sp^2 混成軌道の孤立電子対を酸素原子に供与して生じ, その結合はピリジン環と同一平面内にある。酸素原子の $2p_\pi$ 電子はピリジン環の π 電子系と相互作用し, 図1.1のような共鳴構造が考えられている¹³⁾。脂肪族や芳香族のN-オキシド化合物は, アルコール, アミド, エーテル類に比べて一般に分極率が大い^{12,13,21,22)}。pyoの双極子モーメントの値からも, 共鳴構造Iに加えて共鳴構造IIが重要な寄与をしていると考えられている²¹⁾。また, pyoの置換反応性¹²⁾, 塩基性の強さ²³⁾, 分子軌道の計算²⁴⁾から構造IIIの寄与も示唆されている。これら共鳴構造の寄与は, X線結晶解析によって確められた²⁵⁾。すなわち, pyoのN-O結合は, トリメチルアミンN-オキシドのN-O結合 (単結合)²⁶⁾よりも短く, 脂肪族ニトロ化合物の $\text{N}=\text{O}$ 結合 (2重結合) よりも長い。このことから, pyoのN-O結合にはいくぶん π 性があると考えられている²⁶⁻²⁹⁾。気体状態でのpyoのN-O結合距離は, 固体状態よりも短いことが電子線回折法³⁰⁾やマイクロ波分光法³¹⁾で見い出されている。bpdoではこ

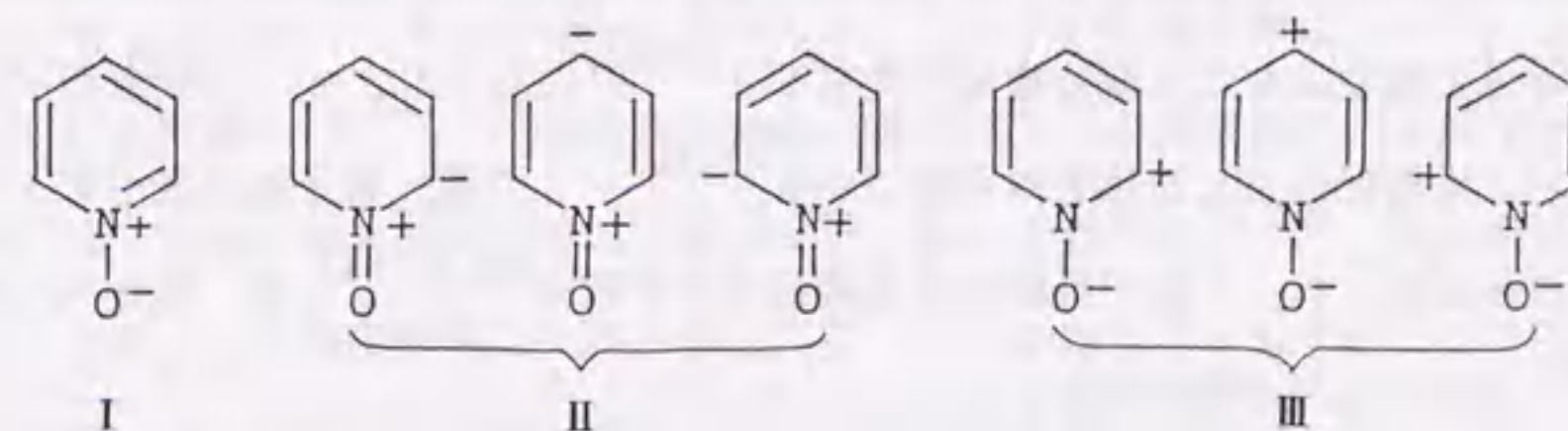


図1.1 ピリジン N-オキシド (pyo)の共鳴構造

pyoの酸素原子は負に分極して弱い塩基性を示し、塩酸塩などの塩が単離され³⁶⁻³⁹⁾、X線結晶解析も知られている^{26, 37, 39)}。これらの結晶構造はpyoH⁺イオンの存在を示し、種々の溶媒中のpyoの¹H⁴⁰⁾、¹⁴N NMRスペクトル⁴¹⁾で確認された。水溶液中での酸解離定数は、 $pK_{\text{pyoH}^+} = 0.79$ (25℃)と求められた²³⁾。bpdoも同様に過塩素酸塩などが単離され、IRスペクトルが報告された^{8, 42)}。pyoはSO₃⁴³⁾やBF₃⁴⁴⁾など、ルイス酸とも付加物を生成する。bpdoでは、ヨウ素との付加物が知られている⁴³⁾。

1・2・1 錯体の合成

bpdoの金属錯体は、すでに述べたようにNyholmらやQuaglianoらによって初めて合成された³⁻⁵⁾。その後、きわめて数多くのbpdo錯体が報告された。図1.2-1に、bpdoとの錯体

[illegible]

や付加物が知られている元素を示した。これまでに合成されたbpdo錯体は、その多くがトリス錯体, $[\text{M}(\text{bpdo})_3]^{n+}$ である。これらは $[\text{M}(\text{pyo})_6]^{n+}$ の合成法^{45, 46, 55, 56)}に準じ、金属塩とbpdoを熱水やアルコール中で混合するだけで容易に得られる^{3-5, 57, 58)}。ほとんどのbpdo錯体は、空気酸化や光に対して安定である。いずれの $[\text{M}(\text{bpdo})_3]^{n+}$ も、pyo、水⁵⁹⁾、アルコール⁶⁰⁾、ジメチルスルホキシド⁶¹⁻⁶⁴⁾など、他の酸素配位の単座配位子の $[\text{MO}_6]$ 型錯体とそれぞれよく似た色を示す。一方、bpdoを含む混合配位子錯体も知られているが、ごくわずかである⁸⁻¹⁰⁾。

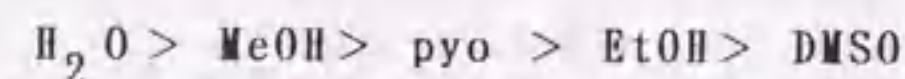
1・2・2 赤外線吸収スペクトル

Quaglianoらは、bpdo錯体のIRスペクトルも系統的に調べた⁵⁾。一連の第1遷移金属の $[M(bpdo)_3]^{n+}$ は、フリーのbpdoに比べて ν_{N-O} がやや低波数側にシフトした。これは、pyo錯体と同様に^{65, 66)}、配位するとbpdoの酸素原子上の電子密度が金属イオン側に吸引され、N-O結合の π 性がいくぶん減少したためと考察した^{5, 67)}。他の配位子では、配位すると δ_{N-O} が高波数側にシフトするが⁶⁸⁾、bpdo錯体ではわずかなシフトしか見られず、同様にN-O結合の π 性が減少しているためと考察した⁵⁾。bpdoと金属との配位結合の伸縮振動 (ν_{M-O}) 吸収帯は、3価の金属イオンの錯体では2価の金属イオンの錯体に

比べてやや高波数側に見られた。このことは、他の配位子の錯体⁶⁹⁻⁷¹⁾と同様に、bpdoも3価の金属イオンにより強く配位していることを示している⁵⁾。2価金属イオンのbpdo錯体の ν_{M-O} は、Irving-Williams系列⁷²⁾と同じ順序で変化した⁵⁾。 $[M(bpdo)_3]^{n+}$ のスペクトルは、 $[M(py)_6]^{n+}$ とよく対応していた。しかし、pyo錯体の ν_{N-O} 、 δ_{N-O} 、 ν_{M-O} 吸収帯がいずれもほぼ単一のバンドであるのに対し、bpdo錯体ではいずれの吸収帯も2ないし3つに分裂した。このような分裂が見られたことから、Quaglianoらは、bpdoが錯体中でねじれた構造の7員キレート環を形成していると述べた⁵⁾。このことは、後に $[La(bpdo)_4](ClO_4)_3$ ⁶⁾と $[UO_2(NO_3)_2(bpdo)]$ ⁷⁾のX線結晶解析で確認された。7員キレート環を含む錯体は一般に合成が困難であり⁷³⁾、bpdoは7員キレート配位子としても興味を持たれた。これまでに数多くのbpdo錯体が報告されたが、そのほとんどは錯体のIRスペクトルについての研究であった。

1・2・3 電子スペクトル

錯体の電子スペクトルは、中心金属の電子状態や配位数、錯体の対称性など多くの有用な知見を与える。第1遷移金属の $[M(py)_6]^{n+}$ のスペクトルでは、紫外領域の吸収帯はpyoの $\pi^* \leftarrow \pi$ と $\pi^* \leftarrow n$ 遷移、可視領域の吸収帯は金属とpyoとの間の電荷移動(CT)とd-d遷移、近赤外領域の吸収帯は主にd-d遷移に帰属されている⁷⁴⁾。一方、フリーのpyoは紫外領域に2つの吸収帯を示し、 $\pi^* \leftarrow \pi$ と $\pi^* \leftarrow n$ 遷移に帰属された⁷⁵⁻⁷⁷⁾。第1遷移金属の $[M(py)_6]^{n+}$ は種々の溶媒中で配位子解離しやすく、主に拡散反射スペクトルが報告されている^{66, 74, 78-81)}。これらの錯体は、磁化率の測定からいずれも八面体型(O_h)の高スピン錯体に帰属され⁴⁵⁾、田辺・菅野のダイアグラム⁸²⁻⁸⁵⁾に基づいてそれぞれのd-d遷移吸収帯が帰属された⁷⁸⁻⁸¹⁾。Ni(II)錯体では、次のような分光化学系列⁸⁶⁾が見出だされている^{78, 87)}。



Madanらは、 $[M(bpdo)_3](ClO_4)_n$ ($M=Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)$)のN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液の可視・近赤外吸収スペクトルを報告した⁵⁷⁾。いずれも磁化率の値から高スピン錯体に帰属されており^{3, 4)}、それぞれ O_h 対称と近似してd-d遷移吸収帯を帰属した。 $[Cr(bpdo)_3]^{3+}$ は、分裂した第I吸収帯

(${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$)を示した。しかし彼らは、これについて何も述べていない。これらのトリス(bpdo)錯体は、対応する $[M(py)_6]^{n+}$ と比べて、いずれも配位子場分裂(10Dq値)がいくぶん大きく、キレート効果⁸⁸⁾によるものと考察した⁵⁷⁾。 $[Ni(bpdo)_3]^{2+}$ は、アセトニトリル(AN)中の吸収スペクトルも報告されている⁸⁹⁾。 $[M(NCS)_2(bpdo)_2]$ ($M=Co(II), Ni(II)$)⁹⁰⁾、 $[CuX_2(bpdo)]$ ($X=Cl^-, Br^-, NO_3^-$)⁹¹⁾、及び $[VO(bpdo)_2](ClO_4)_2$ ⁹²⁾のd-d遷移吸収帯が、ヌジョールマルを用いた吸収スペクトルや拡散反射スペクトルからそれぞれ帰属された。これらの錯体は、DMF中や水溶液中ではbpdoが配位子解離しやすいと述べられている。いくつかのランタノイドのbpdo錯体は、f-f遷移吸収帯が帰属されている^{52-54, 93)}。bpdo錯体の紫外領域での電子スペクトルは、有機スズ錯体⁹⁴⁾とマンガン錯体⁹⁵⁾で報告されているだけである。一方、フリーのbpdoのエタノール溶液は紫外領域で強い吸収帯を示し²⁰⁾、pyo⁷⁵⁻⁷⁷⁾やbpy⁹⁶⁾との比較から、 $\pi^* \leftarrow \pi$ 遷移に帰属されている^{94, 97)}。

以上のように、これまでいくつかのbpdo錯体の電子スペクトルが報告されていた。しかし、錯体の立体化学とスペクトルとの関連はほとんど述べられていない。また、これまでに得られたbpdo錯体の多くは、水溶液中や有機溶媒中でbpdoが配位子解離しやすいことが知られている⁸⁻¹⁰⁾。

1・2・4 立体化学

第1遷移金属の $[M(py)_6]^{n+}$ の立体化学は詳しく調べられている。例えば、電子常磁性共鳴(ESR)スペクトル⁹⁸⁾から、 $[Fe(py)_6]^{2+}$ と $[Mn(py)_6]^{2+}$ は S_6 対称に帰属された^{98, 99)}。種々の $[M(py)_6]^{n+}$ のX線結晶解析が報告され、6個のピリジン環平面が錯体の3回軸に対してほぼ平行に配列した、 S_6 対称の構造であることが明らかにされている^{79, 80, 100-103)}。後に述べるように、本研究では主にCr(III)のbpdo錯体の立体化学を調べた。従って、 $[Cr(py)_6]^{3+}$ はCr(III)のbpdo錯体の構造を考察する上で有用と思われるが、そのX線結晶解析は報告されていない。

これまでの研究では、bpdo錯体の立体化学はほとんど知られていない。IRスペクトルから、多くの錯体中のbpdoキレート環はねじれていると予測されているが⁸⁻¹⁰⁾、このようなキレート環の構造も、前述の2種の錯体のX線結晶解析で確認されただけである^{6, 7)}。

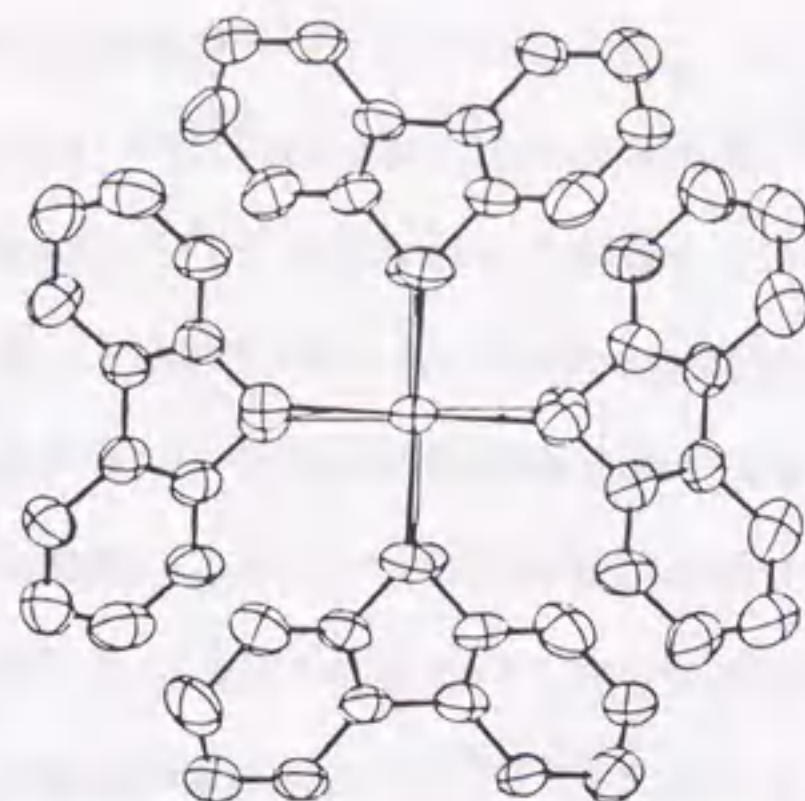


図1.2-2 4回軸方向から見た $[\text{La}(\text{bpdo})_4]^{3+}$ の構造⁶⁾

図1.2-2に、 $[\text{La}(\text{bpdo})_4](\text{ClO}_4)_3$ の構造を文献⁶⁾から引用した。La(III)に配位したbpdoはねじれたキレート環を形成しており、bpdoの2つのピリジン環の平面がなす二面角(ϕ)は 61.4° と報告された。 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{bpdo})]$ 中のbpdoキレート環もねじれた構造であり、 $\phi = 53.7^\circ$ と報告されている⁷⁾。

キレート環を含むトリス錯体やビス錯体(シス体)には、1対の対掌的な配置が可能である¹⁰⁴⁾。図1.2-3のように、IUPAC無機化学命名法に従い Δ 、 Λ の記号で表示する¹⁰⁵⁾。よく知られているように、エチレンジアミン(en)はゴーシュ構造のキレート環を形成し、キラルな配座となる¹⁰⁴⁾。これらは δ 、 λ の記号で表示する¹⁰⁵⁾。前述のように、bpdoは配位するとねじれた構造のキレート環を形成する。従って、bpdoキレート環にも1対のキラルな配座(スキュー配座)が可能で、これらの配座も δ 、 λ で表示することができる。

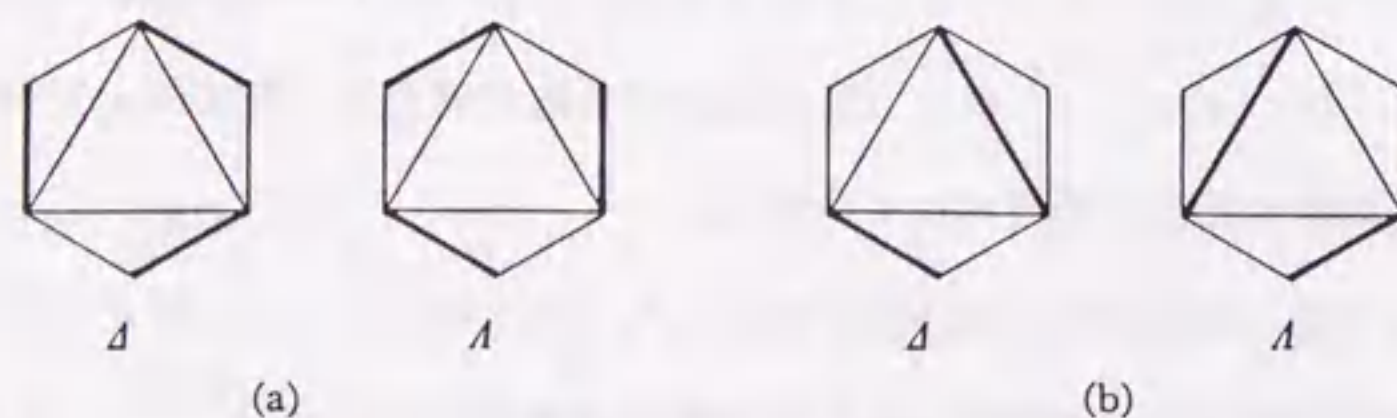


図1.2-3 錯体の絶対配置。(a)トリスキレート型、(b)ビスキレート(cis)型

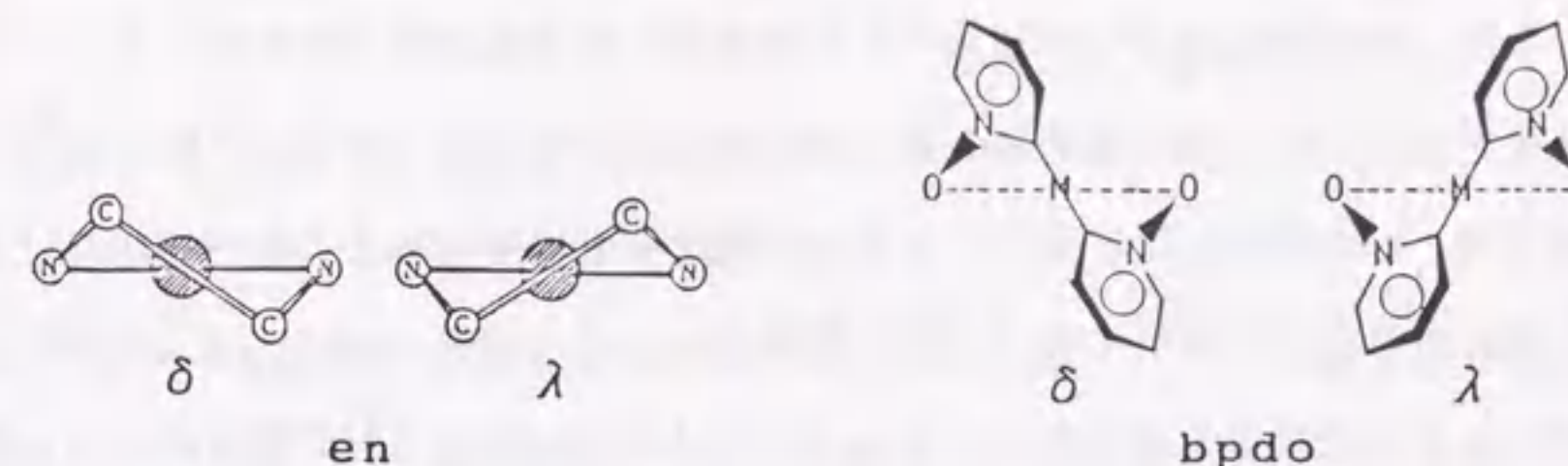


図1.2-4 エチレンジアミン(en)とbpdoのキレート環のキラルな配座

図1.2-4には、enとbpdoのキレート環の配座を示した。

enやbpdoなど、キレート環にキラルな配座(δ 、 λ)が可能な錯体では、キレート環の配置(Δ 、 Λ)との組み合わせによって、新たな異性現象が生ずる。このような異性体を配座ジアステレオ異性体と言う。図1.2-5は、 $\Lambda - [\text{M}(\text{en})_3]^{n+}$ に可能な配座ジアステレオ異性体の模式図である。 Λ 配置の錯体では、 δ 配座のenキレート環のC-C軸は、錯体の3回軸(または偽3回軸)に対してほぼ平行(parallel)であり、 λ 配座のC-C軸は3回軸に対して傾いている。CoreyとBailarは前者を1el型、後者をob型キレートと命名した¹⁰⁶⁾。従って、 $[\text{M}(\text{en})_3]^{n+}$ には1el₃ [$\Lambda(\delta\delta\delta)$ 、 $\Lambda(\lambda\lambda\lambda)$]、1el₂·ob [$\Lambda(\delta\delta\lambda)$ 、 $\Lambda(\lambda\lambda\delta)$]、1el·ob₂ [$\Lambda(\delta\lambda\lambda)$ 、 $\Lambda(\lambda\delta\delta)$]、及びob₃ [$\Lambda(\lambda\lambda\lambda)$ 、 $\Lambda(\delta\delta\delta)$]の、4種の配座ジアステレオ異性体が可能となる。分子モデルで考察すると、 $[\text{M}(\text{bpdo})_3]^{n+}$ にも同様の異性体が可能で、 $\Lambda - [\text{M}(\text{bpdo})_3]^{n+}$ では δ 配座のbpdoキレート環は1el型であり、 λ 配座のキレート環はob型となる。そこで本論文では、 $[\text{M}(\text{bpdo})_3]^{n+}$ の配座ジアステレオ異性体も、トリス(en)錯体に準じて1el₃~ob₃で表わすことにした。

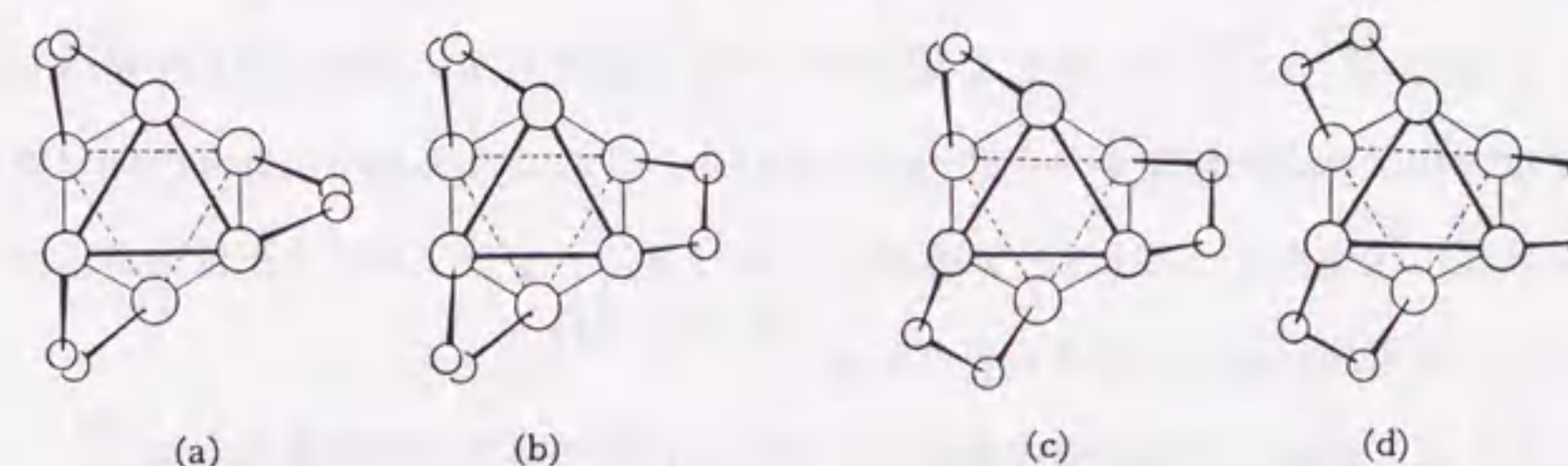


図1.2-5 $\Lambda - [\text{M}(\text{en})_3]^{n+}$ の配座ジアステレオ異性体。

(a) 1el₃、(b) 1el₂·ob、(c) 1el·ob₂、(d) ob₃

Quaglianoらは、 $[\text{M}(\text{bpdo})_3]^{n+}$ のIRスペクトルと分子モデルを用いた考察から、これらの錯体ではいずれも、最も混み合いの小さい異性体だけが生成していると予測した⁴⁾。その他の研究でも、bpdo錯体には配座ジアステレオ異性体が可能であると述べられているが、いずれも推測されただけであった⁸⁻¹⁰⁾。前述のように、 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ はDMF中で大きく分裂した第I吸収帯を示していること⁵⁷⁾、 $[\text{Sc}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ の構造は、IRとラマンスペクトルから歪んでいると予測されること¹⁰⁷⁾、などがこれまでの研究で述べられていた。このような分光学的性質は、配座ジアステレオ異性体と関係があるのかも知れないが、これらの研究では議論されていなかった。

Bertiniらは、 $[\text{M}(\text{bpdo})_3](\text{PF}_6)_2$ ($\text{M}=\text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$) のアセトニトリル (AN) 溶液の¹H NMRスペクトルから、常磁性contact shiftとdipolar shift¹⁰⁸⁾に基づいて錯体の構造を調べた。その結果、3つのbpdoキレート環は両錯体ともそれぞれ等価であった。このことから、これらの錯体を $1e1_3$ あるいは ob_3 構造に帰属した。そして、かさ高いbpdoキレート環の配座の反転 ($\delta \rightleftharpoons \lambda$) には大きなエネルギー障害が予測され、きわめて起こりにくいであろうと述べた¹⁰⁸⁾。

コバルト (III) イオンは、種々の配位子と反磁性の置換不活性な錯体を形成する。そのために、多くの配位子のCo (III) 錯体が種々のNMRスペクトルを用いて立体化学的に研究されている。Nathanらは、 $[\text{Co}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3$ を合成し、磁化率、IRスペクトル、及び可視吸収スペクトル (水溶液) を報告した¹⁰⁹⁾。しかし、この錯体は溶液中でbpdoが解離しやすく、NMRスペクトルは報告していない。また、立体化学についても述べていない。これは、これまでに報告された唯一のCo (III) のbpdo錯体であった。一方、Co (III) のpyo錯体もきわめて少なく、 $\text{trans-}[\text{Co}(\text{dimethylglyoximate})_2(\text{pyo})_2]^+$ ¹¹⁰⁾と $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pyo})]^{3+}$ ¹¹¹⁾がこれまで知られているだけである。これらのpyo錯体も、水溶液中では容易にpyoが解離すると述べられている。このようにpyoやbpdoのCo (III) 錯体が得られない理由の1つとして、両配位子のCo (III) イオンに対する配位力は、水と同程度かそれよりも弱いと考えられている^{78, 109, 111)}。

CDスペクトルは、錯体の立体化学を検討する上できわめて有用な知見を与える¹⁰⁴⁾。しかし、これまでの研究では、bpdoまたはpyoを配位子とする光学活性錯体は知られていない。

1・2・5 その他の2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド錯体

これまでは、主に第1遷移金属のbpdo錯体に関する従来の研究を述べた。ここではその他のbpdo錯体についての研究を簡単に紹介する。

Sadykovらはbpdoの4,4'位の置換反応性を系統的に調べ¹¹²⁾、反応生成物のIR^{95, 113)}とNMRスペクトル¹¹⁴⁾を報告した。置換反応性については他のグループによっても報告されている^{1, 2, 15-18)}。Kumar Dasらは、bpdoを配位子とする一連の有機スズ錯体を合成し、それらの電子スペクトル、IRスペクトル、メスバウアースペクトルを報告した^{94, 115)}。Ahujaらは、Hg, Cdのbpdo錯体の合成とIR、ESRスペクトルを報告した¹¹⁶⁻¹¹⁹⁾。Paulらは、Sn, Sb, Tiの錯体を合成し、IRスペクトルを系統的に調べた¹²⁰⁾。Srivastavaらは、Th (IV) など多くの金属のbpdo錯体のIRスペクトルを報告した¹²¹⁾。Katzは、bpdo部分を持つ大環状の配位子をいくつか合成し、有機スズとの錯形成を調べた¹²²⁾。

bpdoとその関連化合物は、有機化学や錯体化学以外の分野でも研究対象となっている。例えば、bpdoは胃液の分泌に抑制作用があること¹²³⁾、イネ科植物に有害なカビに対する殺菌作用があること¹²⁴⁾、ある種の菌のカビ毒成分としてbpdoの誘導体¹²⁵⁾が含まれていることなどが報告されている。また、写真の感光剤にbpdoを添加すると、青色光に対する増感効果が見出されている¹²⁶⁾。

7員以上のキレート環は、5, 6員キレート環と比べて、一般に混み合いや歪みが大きい。また、キレート環が大きくなれば閉環の確率は減少する¹²⁷⁾。近年、多員キレート環を含む錯体が活発に研究されているが、錯体の合成は一般に困難である⁷³⁾。そのために、これまでに報告された7員キレート環を含む錯体は、わずかであった。一方、bpdoは種々の金属に配位し、容易に7員キレート環を形成することが、これまでの研究で知られていた。このことは、本研究でbpdoを取り上げた理由の1つである。

これまでの研究で、bpdoは配位するとねじれた構造のキレート環を形成し、その錯体にはいくつかの配座ジアステレオ異性体が可能であると予測されていた。本研究に先立って、きわめて多くのbpdo錯体が報告されていたが、そのほとんどは溶液中でbpdoが配位子解離しやすく、このような異性体の存在は推測されていたに過ぎなかった。しかし、bpdoのようなかさ高いキレート環を含む錯体が、配座ジアステレオ異性体の生成にどのような選択性を示すのか、これまでに興味を持たれていた⁸⁻¹⁰⁾。そこで本研究では、溶液中でも安定なbpdo錯体を合成し、立体化学を調べることにした。錯体の立体化学は、生化学や有機化学など他の分野でもますます重要性が高まっている^{104, 128-131)}。

錯体の立体化学を調べる上で、CDスペクトルはきわめて重要な情報を与える。しかし、光学活性なbpdo錯体はこれまで得られていなかった。本研究では、bpdo錯体の光学分割を試み、CDスペクトルから錯体の立体化学や絶対配置を調べたい。5, 6員キレート環を含むコバルト(Ⅲ)やクロム(Ⅲ)錯体では、絶対配置とCDとの経験則がすでに知られている。一方、7員キレート環を含む錯体には、この経験則が適用できないことがこれまでの研究で述べられていた。しかし、これまでに報告された7員キレート環を含む光学活性錯体はごくわずかであり、CDについての知見は不足していた。本研究ではbpdo錯体を用い、7員キレート環を含む錯体の旋光性をさらに明らかにしたい。

金属錯体は、異性化やラセミ化など、溶液中で種々の立体化学的な反応性を示すことがある^{132, 133)}。しかしbpdo錯体では、このような反応性はまったく研究されていなかった。そこで本研究では、溶液中のbpdo錯体の反応性についても調べることにした。

本研究では初めに、すでに知られていた第1遷移金属のトリス(bpdo)錯体をいくつか合

成し、溶液中での安定性を調べた。この結果から、中心金属としてクロム(Ⅲ)イオンを選び、bpdoを配位子とするクロム(Ⅲ)錯体を新たに合成し、立体化学や反応性を調べることにした。

第2章では、 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ の水溶液中での性質について述べる。先に結果を示すが、水溶液中の $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ は、bpdoキレート環のスキュー配座が反転($\delta \rightleftharpoons \lambda$)し、この2種の配座ジアステレオ異性体の間で速やかに異性化した。また、この錯体は水溶液中で徐々にラセミ化した。この章では、これらの反応を立体化学的、速度論的に調べた。本研究では、bpdoの類似配位子である3,3'-ジメチル-2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド(3,3'-Me₂bpdo)を新たに合成した。この章では $[\text{Cr}(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ を合成し、 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ と比較する。

第3章では、bpdoと種々の2座配位子を含むクロム(Ⅲ)の混合配位子錯体を新たに合成し、これら錯体の配座ジアステレオ異性体とその選択性、及び水溶液中での反応性について述べる。この章ではさらに、これまでの研究では合成が困難と述べられていた、コバルト(Ⅲ)のbpdo錯体の合成と性質について述べる。

第4章では、新たなクロム(Ⅲ)錯体、bpdoの4,4'位誘導体を配位子とする一連のトリス錯体、及びアセチルアセトナートの3位誘導体を含む一連のビス(bpdo)錯体を合成する。これら錯体の水溶液中での性質を調べ、bpdo錯体の性質に及ぼすこれら置換基の電子的効果について述べる。

第5章では、2章と4章で合成したクロム(Ⅲ)のトリス(bpdo)錯体とその4,4'位誘導体の、種々の有機溶媒中での性質を調べ、bpdo錯体の立体化学や反応性に及ぼす溶媒効果について述べる。

以上のように、本研究ではbpdoとその類似配位子を用いて、主にクロム(Ⅲ)錯体の立体化学や反応性について調べる。なお本論文では、bpdoとその類似配位子をジオキシド配位子とまとめて呼ぶことにした。

1・4 試薬と測定

錯体の合成には、いずれも市販の特級試薬を使用した。測定に用いた有機溶媒は、市販の特級試薬を常法¹³⁴⁾に従い乾燥して用いた。ただし、ニトロメタン(NM)は半井化学薬品(株)製スペクトル測定用特級試薬、アセトニトリル(AN)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、及びジメチルスルホキシド(DMSO)は、同仁化学研究所(株)製スペクトル測定用特級試薬(ドータイトスペクトロゾール)をそのまま用いた。

吸収スペクトルは、HITACHI 323, SHIMADZU MPS-50L, あるいはSHIMADZU UV-3100 spectrophotometerで、CDスペクトルは、JASCO J-20, J-40あるいはJ-500 spectropolarimeterで測定した。旋光度は、UNION PM-101 digital polarimeterを用いて測定した。これらは、必要に応じてEYELA UA-110 thermostatと恒温セルホルダーを用い、溶液の温度を一定(±0.1℃)に保って測定した。セル内の溶液の温度は、TAKARA A600 thermistorで調べた。¹³Cと¹H NMRスペクトルは、BRUKER AC300FT NMR spectrometer(300MHz)を用い、¹³C NMRでは1,4-dioxane, ¹H NMRではsodium-d₄-3-(trimethylsilyl)propionate(TSP)を内部基準として、重水中で測定した。それぞれのケミカルシフト(δ)は、tetramethylsilane(TMS)を基準とする値に変換して示した。なお、 $\delta = \delta_{\text{obs}} + 67.28$ (¹³C NMR), $\delta = \delta_{\text{obs}}$ (¹H NMR)とした。NMRスペクトルのデータでは、s=singlet, d=doublet, t=triplet, q=quartet, m=multipletと略記した。IRスペクトルは、HITACHI EP1-G3 spectrophotometerを用い、ヌジョールマル法で測定した。元素分析(C, H, N)は、静岡県立大学薬学部分析センター、または和光純薬(株)分析センターに依頼した。

本研究では、bpdo錯体の異性化及びラセミ化の反応速度を調べた。異性化速度は、主にJASCO UVDEC-320 spectrophotometerを用い、特定波長での吸光度の変化から調べた。それぞれの錯体を測定温度に保った溶媒に溶かし、1または2 cmの石英セルを用い、前述の方法で一定の温度(±0.1℃)に保って測定した。溶液のイオン強度(I=0.1)とpHは、塩化ナトリウム水溶液と塩酸で調節した。本研究の錯体の吸光度の変化は、いずれも1次反応速度則に従い、次の式から異性化反応速度定数(k_{obs}^i)が求められた。

$$k_{\text{obs}}^i = -\ln[(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)]/t$$

ここで、Aは添字で示した時間での吸光度である¹³⁵⁾。活性化エンタルピー(ΔH[‡])とエントロピー(ΔS[‡])の値は、次のアイリングの式に基づいて、ln(k_{obs}^i/T)対1/Tをプロット(Eyringプロット)¹³⁵⁾して求め、活性化自由エネルギー(ΔG[‡])はΔH[‡]とΔS[‡]から求めた。

$$k = \kappa \frac{kT}{h} \exp(-\Delta H^\ddagger/RT + \Delta S^\ddagger/R)$$

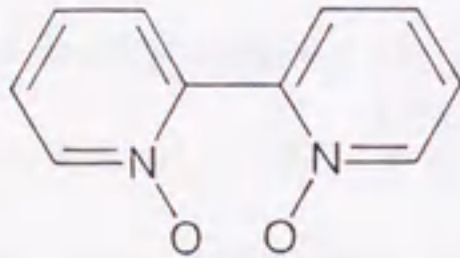
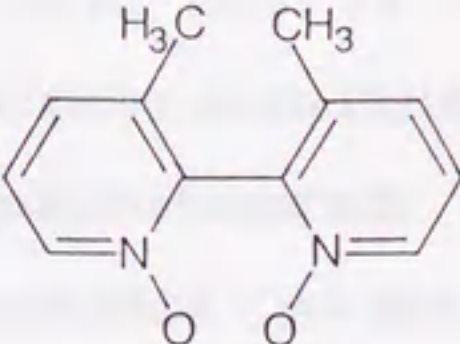
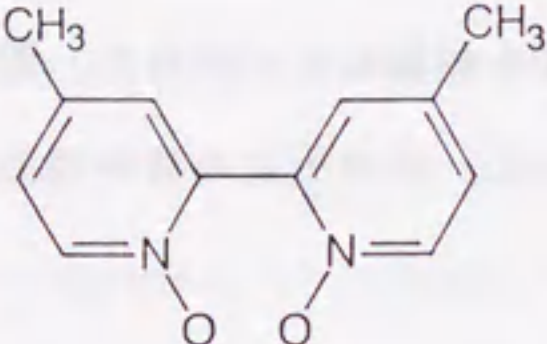
$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

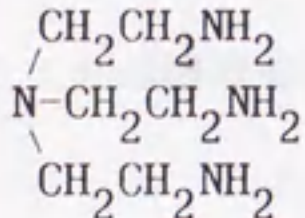
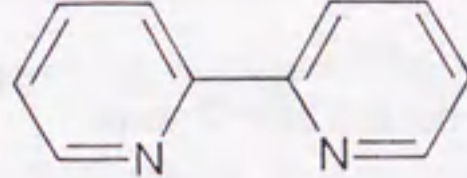
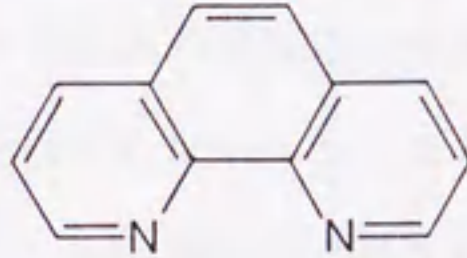
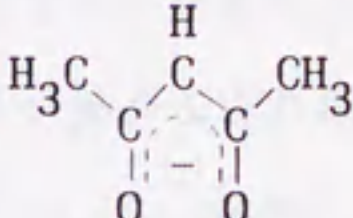
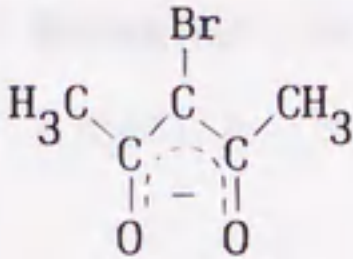
ここでκは透過係数(本論文ではκ=1とした)、kはボルツマン定数、hはプランク定数、Rは気体定数、Tは絶対温度である。

錯体のラセミ化速度は、UNION PM-101 digital polarimeterを用いて589nmでの旋光度の変化から、あるいはJASCO J-500 spectropolarimeterを用いて特定波長でのCD強度の変化から、異性化速度と同様の方法で調べた。本研究のbpdo錯体は、いずれも1次反応速度則に従ってラセミ化した。ラセミ化反応速度定数(k_{obs}^r)は上記の式から求められた。ただし、式のAは添字で示した時間での旋光度、またはCD強度である。ラセミ化反応の活性化パラメータも、異性化反応と同様にして求めた。異性化とラセミ化の速度論的データは、いずれも最小二乗法で処理し、標準偏差の値を誤差とした。

本研究で用いた配位子と溶媒の略号を以下に示す.

[1] 配位子

bpdo	2,2'-bipyridine N,N'-dioxide
	
3,3'-Me ₂ bpdo	3,3'-dimethyl-2,2'-bipyridine N,N'-dioxide
	
4,4'-Me ₂ bpdo	4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine N,N'-dioxide
	
4,4'-(EtO) ₂ bpdo	4,4'-diethoxy-2,2'-bipyridine N,N'-dioxide
4,4'-(MeO) ₂ bpdo	4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine N,N'-dioxide
en	ethylenediamine NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂
tn	trimethylenediamine NH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂

tren	2,2',2''-triaminotriethylamine 
bpy	2,2'-bipyridine 
phen	1,10-phenanthroline 
ox ²⁻	oxalate ion -O ⁻ OC ⁻ COO ⁻
mal ²⁻	malonate ion -O ⁻ OCCH ₂ COO ⁻
acac ⁻	acetylacetonate ion 
Bracac ⁻	3-bromoacetylacetonate ion 
Clacac ⁻	3-chloroacetylacetonate ion
CH ₃ acac ⁻	3-methylacetylacetonate ion
NO ₂ acac ⁻	3-nitroacetylacetonate ion

[2] 溶媒

NM	nitromethane CH_3NO_2
AN	acetonitrile CH_3CN
PDC	4-methyl-1,3-dioxolan-2-one $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O} \\ \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \end{array}$
PN	propionitrile $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$
DMF	N,N-dimethylformamide $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$
DMA	N,N-dimethylacetamide $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$
DMSO	dimethyl sulfoxide $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{S}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$
HMPA	hexamethylphosphoric triamide $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \\ \diagdown \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \diagup \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \end{array}$

第2章 トリス(2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド)クロム(Ⅲ)錯体及び
その3,3'-ジメチル誘導体の性質と立体化学

bpdo錯体の立体化学を調べるのに適した中心金属を選ぶ目的で、本研究では初めに、すでに知られていたいくつかのトリス(bpdo)錯体、 $[\text{M}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_n$ ($\text{M}=\text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II}), \text{Fe}(\text{III})$)を、文献^{3,4)}に従って合成した。これらの錯体の溶液中での安定性を、薄層クロマトや可視吸収スペクトルを用いて調べた。いずれの錯体も、水や誘電率¹³⁴⁾が大きい有機溶媒によく溶けたが、NM以外の溶媒中ではいずれもbpdoが配位子解離していた。NM中でこれら錯体の可視近赤外吸収スペクトルを測定したが、錯体の立体化学に関する新たな知見は得られなかった。また、 $[\text{Co}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ もすでに知られていたが¹⁰⁹⁾、水溶液中では徐々にbpdoが解離し、 $\text{Co}(\text{III})$ は $\text{Co}(\text{II})$ に還元された(3章6節参照)。この $\text{Co}(\text{III})$ 錯体は有機溶媒に難溶であった。一方、これまでの研究で得られていた $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^{4,57)}は、水や種々の非プロトン性溶媒¹³⁵⁾に溶けたが、いずれの溶媒中でもbpdoは解離していなかった。また、空气中での酸化還元に対しても安定であった。そこで、本研究では中心金属として $\text{Cr}(\text{III})$ イオンを選び、bpdo錯体の性質を調べることにした。 $\text{Cr}(\text{III})$ イオンは、種々の配位子と置換不活性な錯体を形成することが知られていたので^{132,133)}、bpdoを含む新たな混合配位子錯体を合成する場合にも好都合と思われた。

本章ではまず、水溶液中での $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ の性質と立体化学を調べた。さらに本章では、bpdoの類似配位子である3,3'-ジメチル-2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシドを新たに合成した。この配位子を用いて $\text{Cr}(\text{III})$ のトリス錯体を合成し、その性質や立体化学を調べ、 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ と比較した。

2・1 トリス(2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド)クロム(Ⅲ)錯体の立体化学と異性化及びラセミ化反応

クロム(Ⅲ)のトリス(bpdo)錯体、 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ はQuaglianoらによって初めて報告され⁴⁾、その後Madanらによって $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が

報告された⁵⁷⁾。Quaglianoらは、錯体のIRスペクトルからbpdoのキレート環はねじれた構造であると述べた⁵⁾。Madanらは、 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のDMF溶液の可視吸収スペクトルを報告した⁵⁷⁾。このスペクトルは第I吸収帯 (${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$) に明らかな分裂が見られるが、彼らはこの分裂については何も考察しなかった⁵⁷⁾。

前章で述べたように、トリス(bpdo)錯体にはbpdoキレート環のスキュー配座 (δ , λ) によって $1e1_3$ [$\Delta(\lambda\lambda\lambda)$, $\Lambda(\delta\delta\delta)$], $1e1_2 \cdot ob$ [$\Delta(\lambda\lambda\delta)$, $\Lambda(\delta\delta\lambda)$], $1e1 \cdot ob_2$ [$\Delta(\lambda\delta\delta)$, $\Lambda(\delta\lambda\lambda)$], ob_3 [$\Delta(\delta\delta\delta)$, $\Lambda(\lambda\lambda\lambda)$] の配座ジアステレオ異性体が可能である。本節では文献^{4, 57)}に従って $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ を合成し、水溶液中での性質や立体化学を調べた。

2・1・1 実験

[1] 2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシドの合成

bpdoの合成法はいくつか知られていたが^{1, 2, 14)}、本研究では村瀬の報告²⁾に従って合成した。10g(64mmol)の2,2'-ビピリジン(bpy)の酢酸溶液(50cm³)に、40cm³の30%過酸化水素水を加えて2時間加熱還流した。その後35cm³の30%過酸化水素水を追加し、再び3時間加熱還流した。反応溶液を減圧下で約50cm³に濃縮し、そこへ100cm³の水を加えて再び濃縮すると、無色の結晶が析出した。結晶をろ取りし、エタノールで洗って風乾した。熱水から再結晶するとbpdo・H₂Oの無色結晶が得られた。収量: 10g(80%)。

元素分析値: C, 58.14; H, 4.89; N, 13.34%。

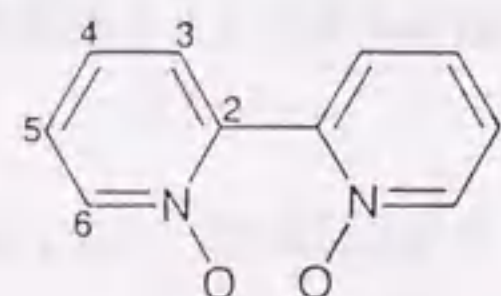
計算値: C, 58.24; H, 4.90; N, 13.59%。

IRスペクトル(ヌジオールマル): 1262と1254cm⁻¹ ($\nu_{\text{N-O}}$), 852と838cm⁻¹ ($\delta_{\text{N-O}}$)

¹H NMRスペクトル(重水中): δ = 7.75~7.90 (m, H₃, H₄, H₅), 8.48~8.51 (m, H₆)

¹³C NMRスペクトル(重水中): δ = 129.1と129.5 (C₃, C₅), 132.0 (C₄), 140.4 (C₆),

141.1 (C₂)。 (下図参照)



[2] $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ の合成

1) $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

合成はQuaglianoらの方法⁴⁾に準じた。硝酸クロム九水和物の4g(10mmol)を50cm³の水(pH2, HCl)に溶解し、7g(34mmol)のbpdo・H₂Oを加えて90℃で1時間加熱攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し、6gのNaClO₄を加えると、直ちに緑色結晶が析出した。熱水から再結晶し、少量の冷水、次にエタノールで洗い風乾した。収量: 8g(88%)。

元素分析値: C, 37.86; H, 2.89; N, 8.88%。

計算値: C, 37.89; H, 2.97; N, 8.84%。

2) $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Madanらの方法⁵⁷⁾に従い、硝酸クロム九水和物と3倍モル当量のbpdo・H₂Oをメタノール中で加熱(60℃, 3時間)し、緑色結晶を得た。熱メタノールから再結晶し、氷冷したメタノールで洗ってデシケータ(P₄O₁₀)内で乾燥した。収率: 80%。

元素分析値: C, 43.06; H, 3.41; N, 14.85%。

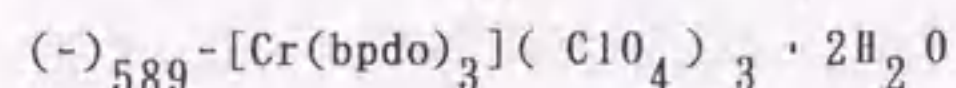
計算値: C, 42.97; H, 3.37; N, 15.03%。

[3] $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ の光学分割

NaCl, Na₂SO₄, Na₂[Sb₂(d-tart)₂] (d-tart=(+)₅₈₉酒石酸イオン(4-))などの水溶液を溶離剤として用い、SP-またはCM-Sephadex C-25陽イオン交換カラムクロマトを行った。しかし、いずれのカラムでも $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ は1つのバンドのみを示した。後に述べるが、この錯体は室温の水溶液中で速やかに異性化($1e1_2 \cdot ob \rightleftharpoons 1e1_3$)し、徐々にラセミ化($\Delta \rightleftharpoons \Lambda$)した。

錯体は、(+)₅₈₉-K₃[Co(L-cysu)₃] (L-cysu=L-cysteinesulfinate(2-)-S, N)¹³⁶⁾を分割剤に用いて光学分割した。 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の4.2g(5.1mmol)を約20cm³の水に溶かし、1.9g(2.6mmol)の分割剤を加え、氷浴中で30分間攪拌した。析出した黄緑色の難溶性ジアステレオ塩を素早くろ取りし、50%のエタノール、次にエタノールで洗い風乾した。得られた難溶性ジアステレオ塩(2g)を30cm³の氷冷水に素早く溶かし、1gのNaClO₄を加えるとすぐに緑色結晶が析出した。この結晶をろ取りし、氷冷した

1 mol/dm³のNaClO₄水溶液で十分に洗って黄色の分割剤を除き、氷水、次にエタノールで洗いデシケータ(P₄O₁₀)内で乾燥した。収量: 1.6g (76%)。得られた錯体の水溶液は589nmで負の旋光性を示したが、速やかに活性を失った。難溶性ジアステレオ塩を濾取した濾液から、(+)₅₈₉-[Cr(bpdo)₃](ClO₄)₃・2H₂Oが得られた。



元素分析値: C, 37.83; H, 2.93; N, 9.11%.

計算値: C, 37.89; H, 2.97; N, 8.84%.

[4] [Cr(bpdo)₃]³⁺の異性化とラセミ化の反応速度の測定

[Cr(bpdo)₃]³⁺X₃・2H₂O (X = ClO₄⁻, NO₃⁻)を水に溶かすと、吸収スペクトルが速やかに変化した。620nmでの吸光度の変化を1章4節の方法で測定した。溶液の温度は15.0~35.0℃ (±0.1℃)とした。過塩素酸塩はやや水に溶けにくく、吸光度の測定が困難だったので、次の方法で塩化物に換えて測定に用いた。1gの陰イオン交換樹脂(Dowex 1x8, Cl⁻ form)を含む0.1 mol/dm³のNaCl水溶液(20cm³)を、恒温槽内で測定温度に保った。そこへ0.13gの過塩素酸塩を加えて1分間攪拌した後、同じ恒温槽内で一定温度にしたガラスフィルターで交換樹脂を濾別し、その濾液を測定に用いた。一方、硝酸塩は水によく溶けた。錯体の濃度は5.0~7.6 mmol/dm³とした。これら条件での吸光度の変化は、いずれも1次反応速度則に従った。この変化から、1章4節で述べた方法で異性化反応速度定数($k_{\text{obs}}^{\text{I}}$)を求めた。光学活性な[Cr(bpdo)₃](ClO₄)₃も同一の吸収スペクトルの変化を示し、速度はラセミ錯体と一致した。

光学活性な[Cr(bpdo)₃](ClO₄)₃・2H₂Oは、水溶液中で徐々に活性を失った。1章4節の方法で、589nmでの旋光度の変化を測定した。錯体は過塩素酸塩をそのまま用い、濃度は1.0~1.5 mol/dm³、温度は20.0~45.0℃ (±0.1℃)の範囲とした。錯体は速度の異なる2つのステップで活性を失った。溶液の旋光度は、結晶を溶解した直後には速やかに、その後は徐々に減少した。後述するように、前のステップは錯体の異性化とラセミ化による変化であり、後のステップは錯体のラセミ化による変化であった。後のステップでの変化から、ラセミ化反応速度定数($k_{\text{obs}}^{\text{r}}$)を求めた。

2・1・2 結果と考察

[1] 錯体の合成と性質

2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド (bpdo) は文献²⁾に従って合成した。IRスペクトルは文献⁵⁾とよく一致し、重水溶液の¹H, ¹³C NMRスペクトルは、すでに報告されていたDMSO溶液のスペクトル²⁰⁾とそれぞれほぼ一致した。bpdoは、水には溶けるが通常の有機溶媒には難溶であった。[Cr(bpdo)₃]³⁺は、文献^{4, 57)}の方法に準じて過塩素酸塩または硝酸塩として単離した。これら錯体のIRスペクトルも、文献^{4, 57)}によく一致した。錯体の硝酸塩は水にはよく溶けたが有機溶媒にはほとんど溶けず、過塩素酸塩は水やいくつかの有機溶媒に溶けた。[Cr(bpdo)₃]³⁺は水溶液中で安定で、中性または酸性の水溶液(pH 2)を室温で数日間放置した後にカラムクロマトを行ったが、加水分解生成物は確認されなかった。また、水溶液の可視吸収スペクトルは、少くとも10~0.1 mmol/dm³の濃度範囲でLambert-Beer則に従っていた。しかし、塩基性水溶液中では速やかに配位子解離し、加水分解した。

[Cr(bpdo)₃]³⁺は、SP-Sephadexカラムクロマトで1つのバンドのみ示した。このことは、可能な4種の配座ジアステレオ異性体の1つが立体特異的に生成したか、あるいはbpdoキレート環の配座が水溶液中で速やかに反転($\delta \rightleftharpoons \lambda$)していることを示している。

[Cr(bpdo)₃]³⁺は、[Co(L-cysu)₃]³⁺¹³⁶⁾を用いて1対の対掌体に分割された。これは、最初に得られた光学活性なbpdo錯体である。しかし、室温の水溶液中では徐々に活性を失った。

[Cr(bpdo)₃]³⁺X₃・2H₂O (X = ClO₄⁻, NO₃⁻)を水に溶解すると、吸収スペクトルが速やかに変化した。図2.1-1は過塩素酸塩の可視領域での変化である。光学活性な錯体の過塩素酸塩も、ラセミ錯体の硝酸塩も同一の変化を示した。この変化には等吸収点が見られる。紫外吸収スペクトルの変化にも、等吸収点が見られた(図2.1-2)。これらの変化は、錯体が2種の配座ジアステレオ異性体の間で異性化していることを示している。610 nmと470 nm付近に見られた吸収帯を、それぞれ第I吸収帯(⁴T_{2g} ← ⁴A_{2g})と第II吸収帯(⁴T_{1g} ← ⁴A_{2g})に帰属した。図2.1-1のように、溶解直後には3成分に分裂した第I吸収帯を示しているが、時間とともに幅が狭い吸収帯に変化した。錯体は6つのN-オ

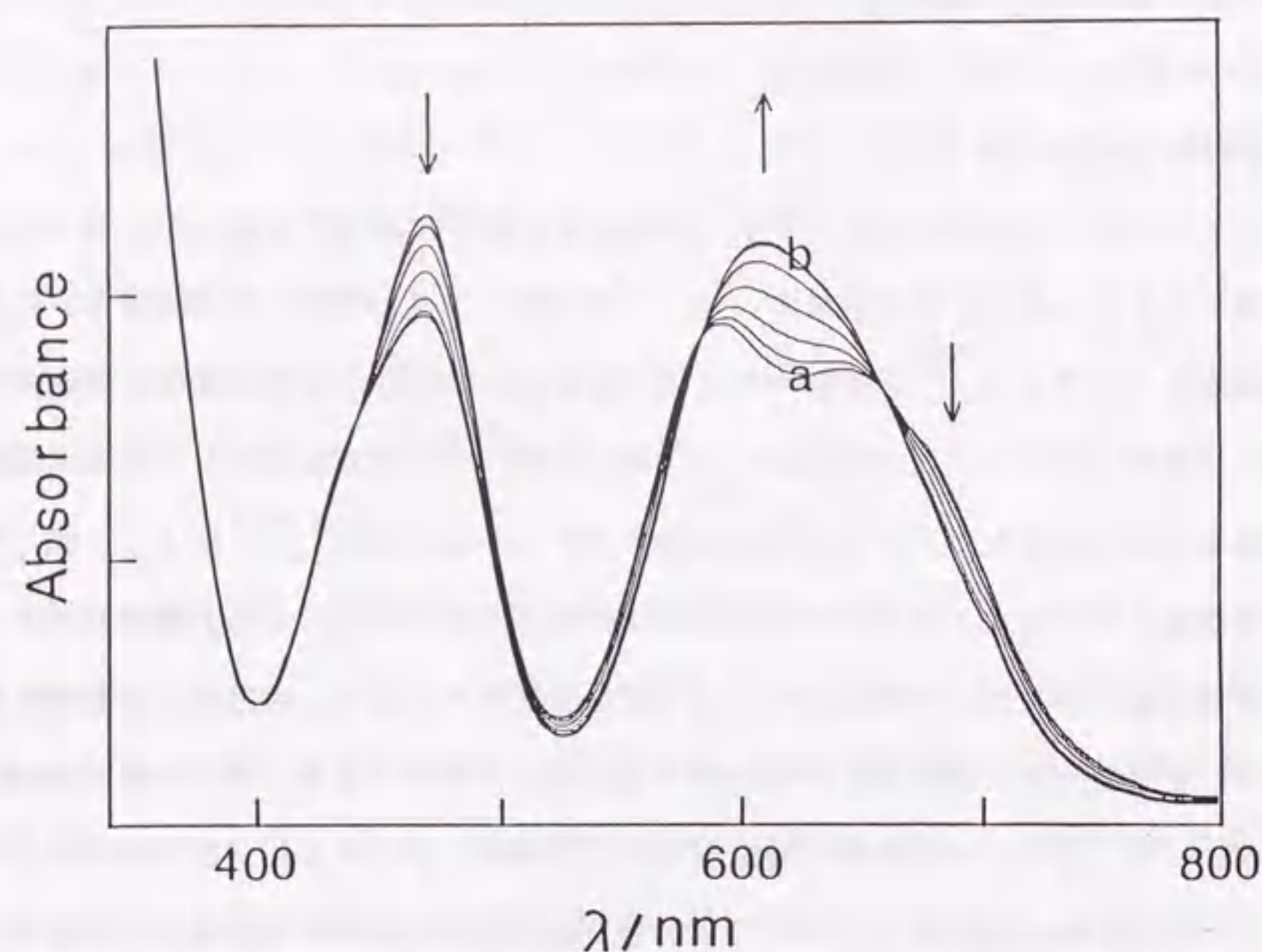


図2.1-1 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の可視吸収スペクトルの変化 (15.0°C, 水溶液). 反応時間 (分) : 2.5(a), 4, 8, 16, 32, 64, ∞ (b). 矢印で変化の方向を示した.

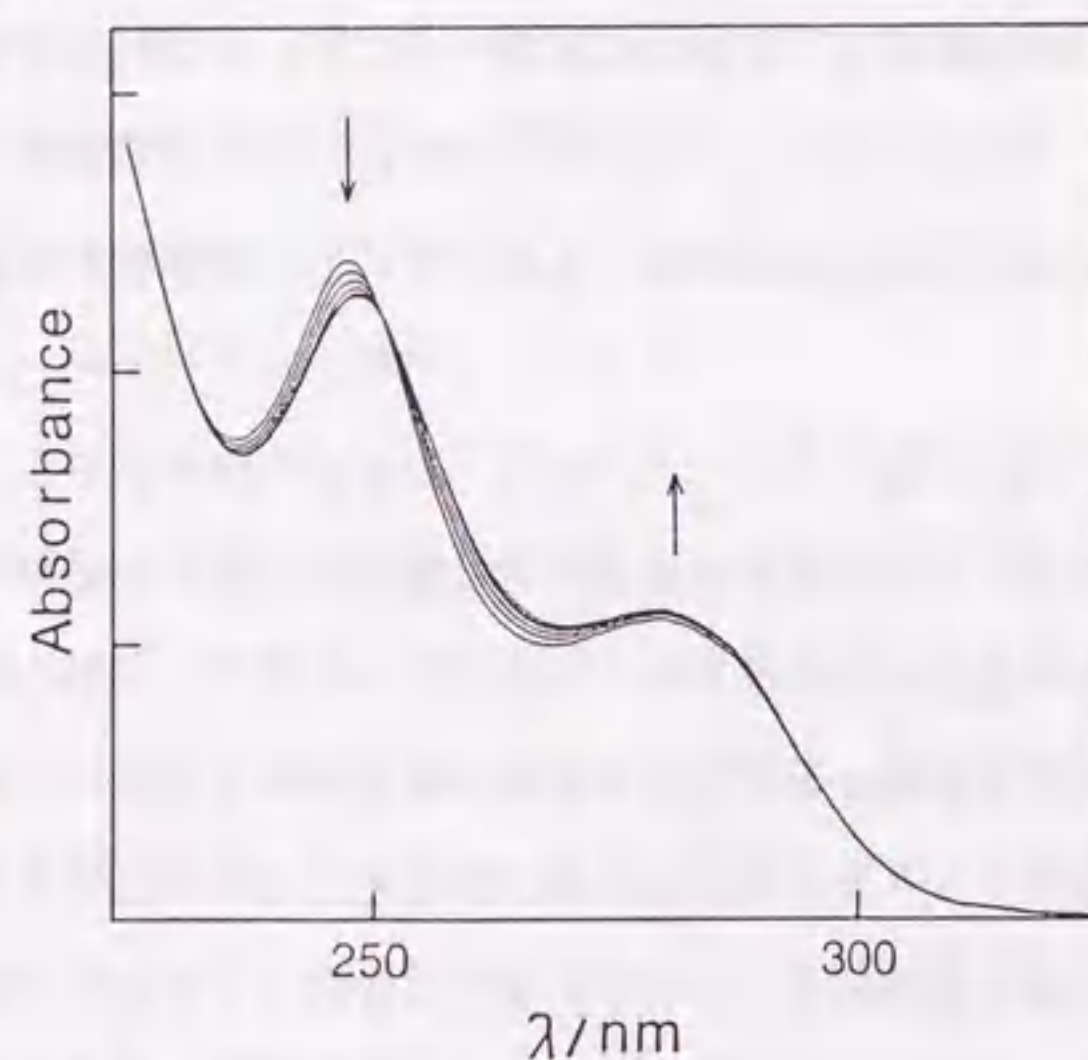


図2.1-2 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の紫外吸収スペクトルの変化 (18.0°C, 水溶液). 反応時間 (分) : 2, 4, 8, 16, 32, ∞ .

キシド酸素が配位した $[\text{CrO}_6]$ 型であり, O_h 対称と近似すれば第 I 吸収帯は分裂しないと予測される⁸³⁻⁸⁵. しかし, bpdoキレート環のスキュー配座 (δ, λ) を考慮すれば, $1el_3$ と ob_3 構造は D_3 対称であり, $1el_2 \cdot ob$ と $1el \cdot ob_2$ 構造は C_2 対称となる. O_h 場での $\text{Cr}(\text{III})$ 錯体の第 I 吸収帯 (${}^4T_{2g}$) は, D_3 場では 2 成分 (${}^4A_1, {}^4E$) に, C_2 場では 3 成分 ($2{}^4A, {}^4B$) に分裂する可能性がある⁸³⁻⁸⁵. 分子モデルで考察すると, ob_3 構造はキレート環同士が非常に混み合い, $1el \cdot ob_2$ 構造も ob 型のキレート環同士が接近し, $1el_3$ や $1el_2 \cdot ob$ 構造と比べて生成しにくいと思われる. このことから, 水に溶かした直後の第 I 吸収帯が分裂しているスペクトル (図2.1-1のa) は $1el_2 \cdot ob$ 異性体の, 溶存状態での分裂が見られないスペクトル (b) は $1el_3$ 異性体のスペクトルに対応していると思われる. すなわち, $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ は $1el_2 \cdot ob$ 構造で結晶化するが, 水に溶かすと bpdoキレート環の配座が速やかに反転 ($\delta \rightleftharpoons \lambda$) し, $1el_3$ 構造に異性化していることが示唆された. 図2.1-3は, $\Delta-[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ の $1el_3$ と $1el_2 \cdot ob$ 構造の模式図である. 分子モデルを用いて考察すると, $1el_2 \cdot ob \rightleftharpoons 1el_3$ の変化は容易であるように見える. 結晶中の錯体が純粋に $1el_2 \cdot ob$ 構造であるのか, あるいは $1el_3$ 構造も含まれているのかを調べるために, $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の X線結晶解析を試みた. しかし, 十分な強度の回折 X線は得られなかった. 後に 5 章で述べるが, この錯体は種々の有機溶媒中でも $1el_3$ と $1el_2 \cdot ob$ 構造の間で異性化した. そして, 有機溶媒中での吸収スペクトルの変化は, この過塩素酸塩が少量の $1el_3$ 構造を含む $1el_2 \cdot ob$ 構造で結晶化していることを示した. すでに述べたように $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ の異性体は分離されなかったため, 水溶液中での $1el_3$ と $1el_2 \cdot ob$ 異性体の分布は求められなかった. しかし, 2 章 2 節と 4 章 1 節で述べる類似のジオキシド配位子 (L) を含む $[\text{Cr}(\text{L})_3]^{3+}$ についての実験結果から推測すると, 水溶液中の $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ は $1el_3$ と $1el_2 \cdot ob$ 構造の間で可逆的に異性化しており, 平衡定数 ($K = [1el_3] / [1el_2 \cdot ob]$) は $K = 1 \sim 2$ と予測された.

光学活性な $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ の水溶液は, 速度の異なる 2 つのステップで旋光度が減少し, 最終的には活性を失った. 図2.1-4は, $(-)_589$ 異性体の旋光度の変化である. 溶解した直後の速いステップ (A) は, 前述の吸収スペクトルの変化を伴うのに対し, それに続く遅いステップ (B) では, 吸収スペクトルの変化は見られなかった. 以上のことから, ス

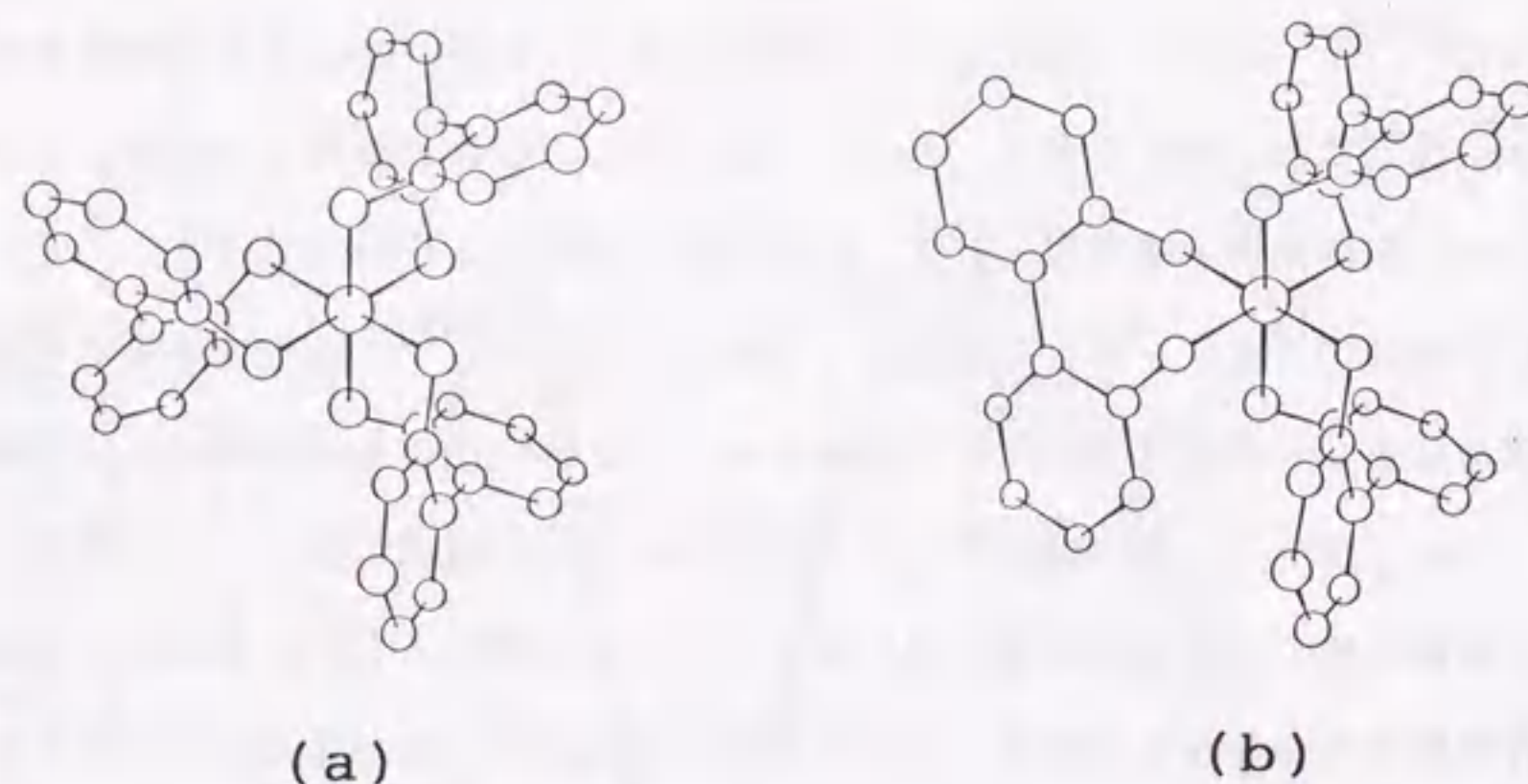


図2.1-3 Δ -[Cr(bpdo)₃]³⁺の配座ジアステレオ異性体の模式図.

(a) $\Delta(\lambda\lambda\lambda)(lel_3)$, (b) $\Delta(\lambda\lambda\delta)(lel_2 \cdot ob)$

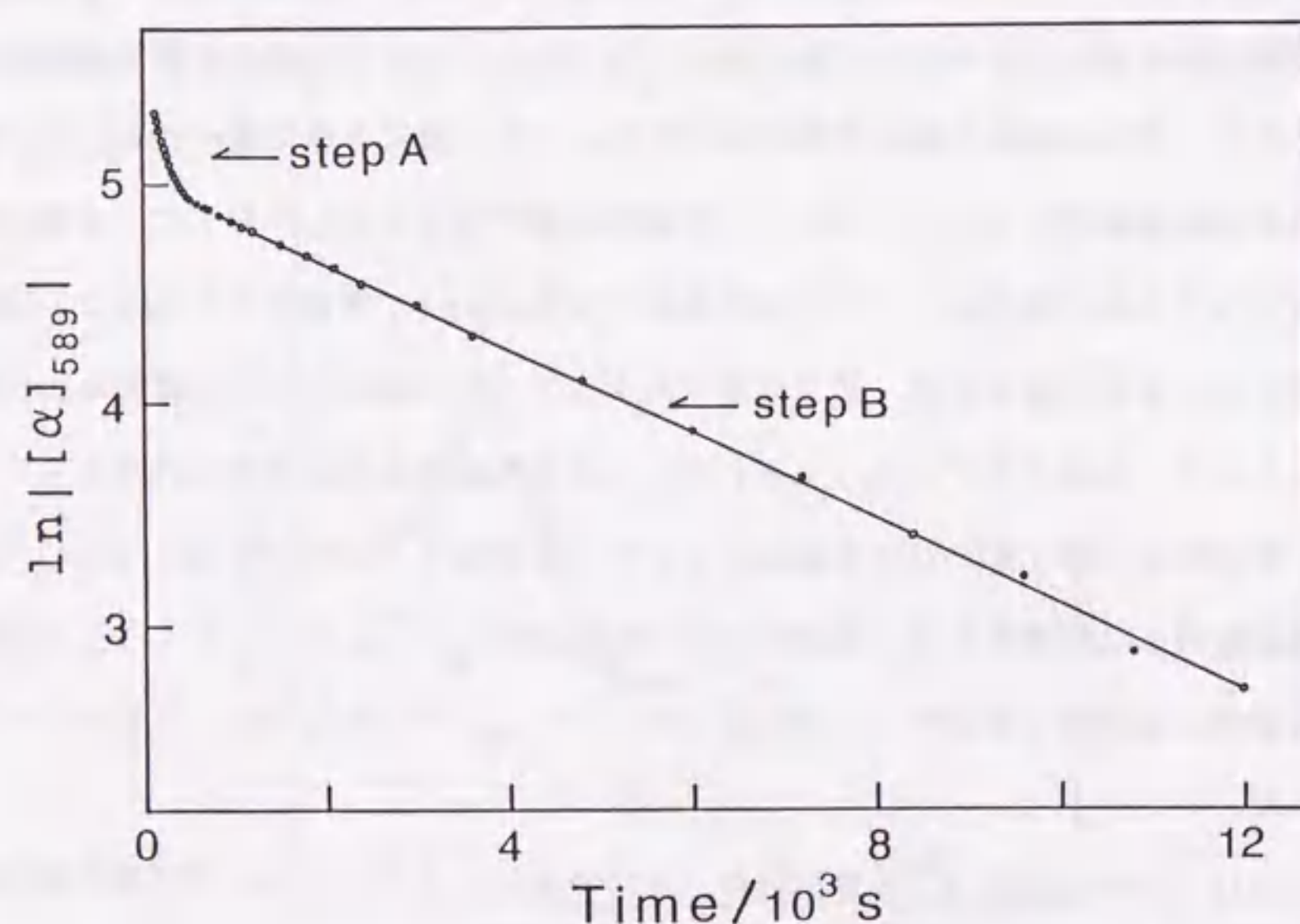
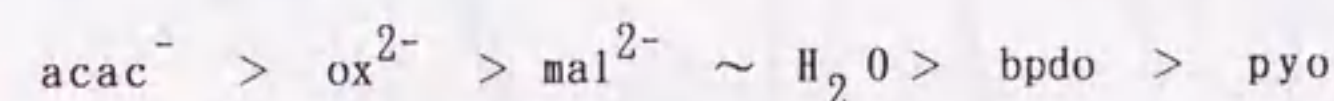


図2.1-4 $(-)_589$ -[Cr(bpdo)₃](ClO₄)₃ · 2H₂Oの旋光度の変化(589nm, 30.0℃, 水溶液). 錯体の濃度=1.17 mmol/dm³, l=0.1.

ステップ(A)は異性化($lel_2 \cdot ob \rightleftharpoons lel_3$)とラセミ化($\Delta \rightleftharpoons \Lambda$)による旋光度の変化であり, ステップ(B)はラセミ化だけによる変化と考えられる. 図2.1-5と図2.1-6は, それぞれ $(-)_589$ 異性体の第I吸収帯領域と, 紫外領域のCDスペクトルの変化である. いずれの領域でも, CDスペクトルは2段階で変化している. 溶解した直後(図2.1-5と図2.1-6のA)では, 等CD点を伴う速いパターンの変化が見られ, かつ吸収スペクトルも変化しているのに対し, その後のステップ(両図のB)ではCD強度だけが徐々に減少し, 吸収スペクトルは変化しなかった. この変化は, 旋光度の変化とよく対応している.

図2.1-7は, 水に溶存状態(22.0℃)での $(-)_589$ -[Cr(bpdo)₃]³⁺の吸収とCDスペクトルである. 吸収スペクトルは少なくとも15~40℃の範囲では一致し, 温度の変化による水溶液中での異性体の分布の変化は小さいようである. 一方, CD強度はラセミ化によって減少したので, 後述のラセミ化速度定数を用いて各波長毎に溶解した直後の値に補正した. 表2.1-1はスペクトルデータである. 図2.1-8には, すでに知られている類似の[CrO₆]型錯体, [Cr(ox)₃]³⁻ (ox²⁻=オキサライオン)と[Cr(mal)₃]³⁻ (mal²⁻=マロナトイオン)の吸収スペクトル^{137, 138}を, 比較のために併せて示した. これらの錯体と比較すると, bpdo錯体の第I吸収帯は約1000cm⁻¹低波数側に見られる. また, [Cr(py₃)₆]³⁺ (15870cm⁻¹: 拡散反射スペクトル⁷⁸), [Cr(acac)₃] (17860cm⁻¹: エタノール溶液)¹³⁹, 及び[Cr(H₂O)₆]³⁺ (17500cm⁻¹)¹⁴⁰の第I吸収帯とも比較して, 次のような分光化学系列が得られた.



これは, Cr(III)に対するbpdoの配位子場が弱いことを示している. 一方, 紫外領域では, フリーのbpdoは2つの強い吸収帯を示したが, [Cr(bpdo)₃]³⁺では3つの強い吸収帯が見られる.

溶存状態の $(-)_589$ -[Cr(bpdo)₃]³⁺は, 第I吸収帯領域で低波数側から強い正と弱い負のCDを示している(図2.1-7). 5, 6員キレート環を含むCo(III)やCr(III)錯体では, 絶対配置と第I吸収帯領域のCDとの経験則が知られ, 主成分が正のCDを示したこれまでの錯体は, ほとんどが Λ 配置に帰属されていた^{104, 141-143}. $(-)_589$ -[Cr(bpdo)₃]³⁺と, 従来の研究^{137, 138}で報告された Δ -[Cr(ox)₃]³⁻と Δ -[Cr(mal)₃]³⁻のCDスペクトル

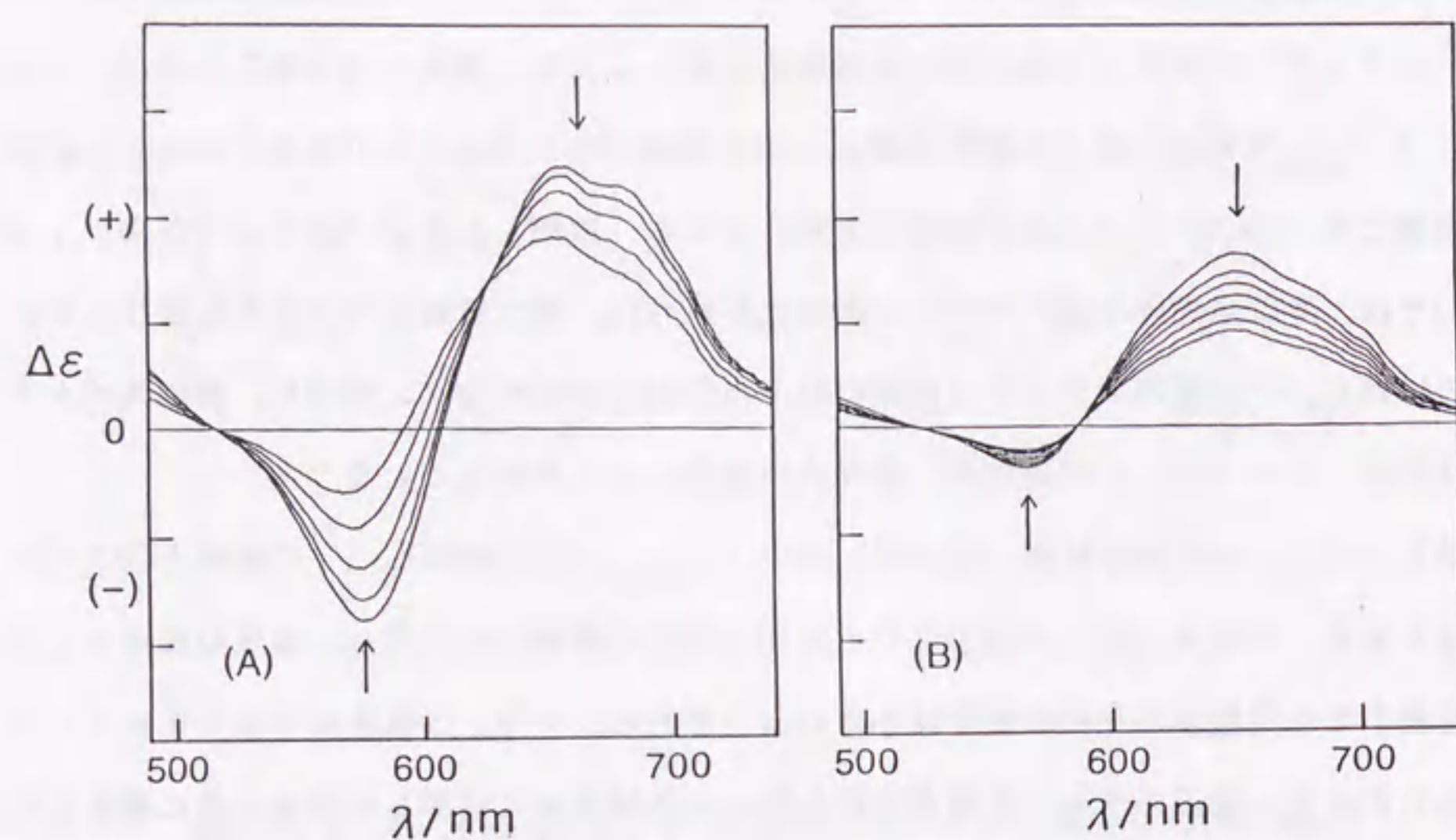


図2.1-5 $(-)\text{589-[Cr(bpdo)}_3\text{] (C10}_4\text{)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の可視領域でのCDスペクトルの変化 (15.0℃, 水溶液). 反応時間 (分): (A): 2.5, 4, 7, 13, 25; (B): 50, 80, 110, 140, 170, 200, 230.

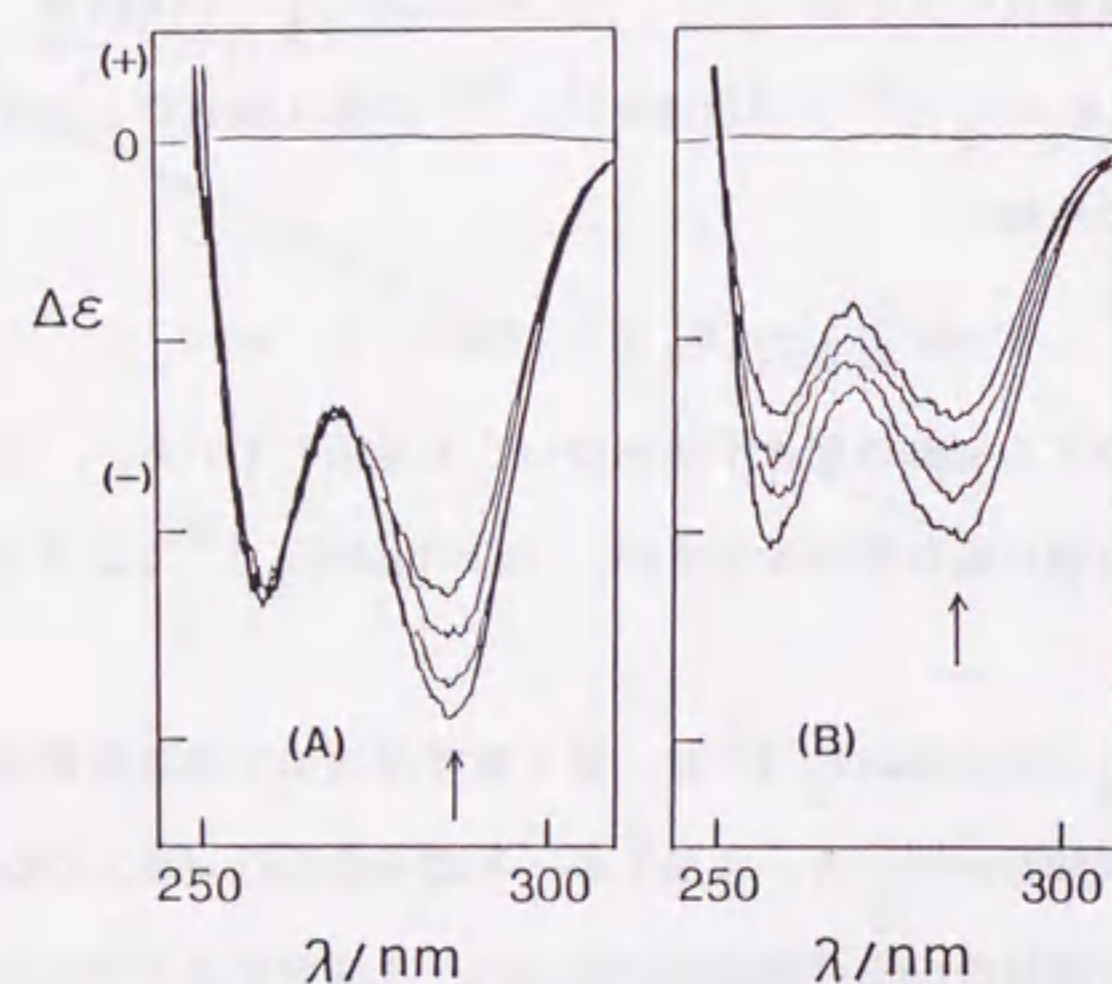


図2.1-6 $(-)\text{589-[Cr(bpdo)}_3\text{] (C10}_4\text{)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の紫外領域でのCDスペクトルの変化 (18.0℃, 水溶液). 反応時間 (分): (A): 2, 5, 11, 23; (B): 50, 80, 110, 140.

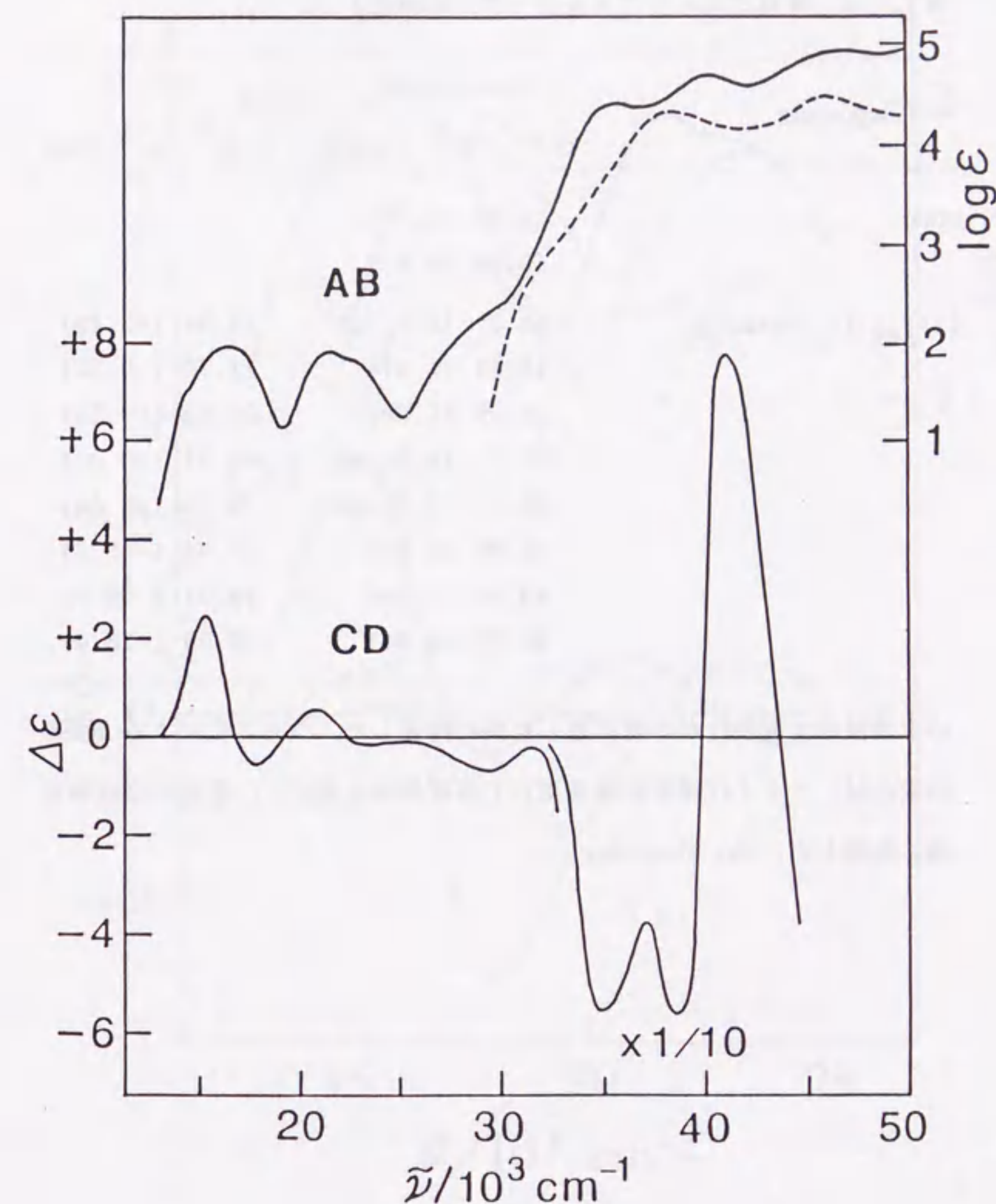


図2.1-7 水溶液中での $(-)\text{589-[Cr(bpdo)}_3\text{]}^{3+}$ の吸収とCDスペクトル (——), 及びbpdoの吸収スペクトル (-----). 錯体のスペクトルは, 異性化が平衡に達した溶液で測定した, CDスペクトルは, ラセミ化速度定数を用いて各波長毎に溶解した直後の強度に補正した.

表2.1-1 吸収とCDスペクトルデータ (水溶液)

Compounds	Absorption	CD
	$\tilde{\nu}/10^3 \text{ cm}^{-1} (\log \epsilon)$	$\tilde{\nu}/10^3 \text{ cm}^{-1} (\Delta \epsilon)$
bpdo	38.55 (4.32)	
	46.08 (4.48)	
$(-)_589^- [\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ a)	14.3 (1.5)sh	15.34 (+2.45)
	16.41 (1.97)	17.70 (-0.57)
	21.39 (1.90)	20.83 (+0.58)
	22.7 (1.8)sh	23.34 (-0.07)
	30.3 (2.5)sh	29.15 (-0.64)
	35.96 (4.40)	34.72 (-55.8)
	40.26 (4.69)	38.31 (-56.0)
	46.73 (4.94)	40.98 (+78.0)

a) 水溶液中で異性化が平衡に達した後に測定した。ラセミ化によるCD強度の変化は、ラセミ化速度定数を用いて各波長毎に補正し、溶解した直後の値に外挿した。sh: Shoulder.

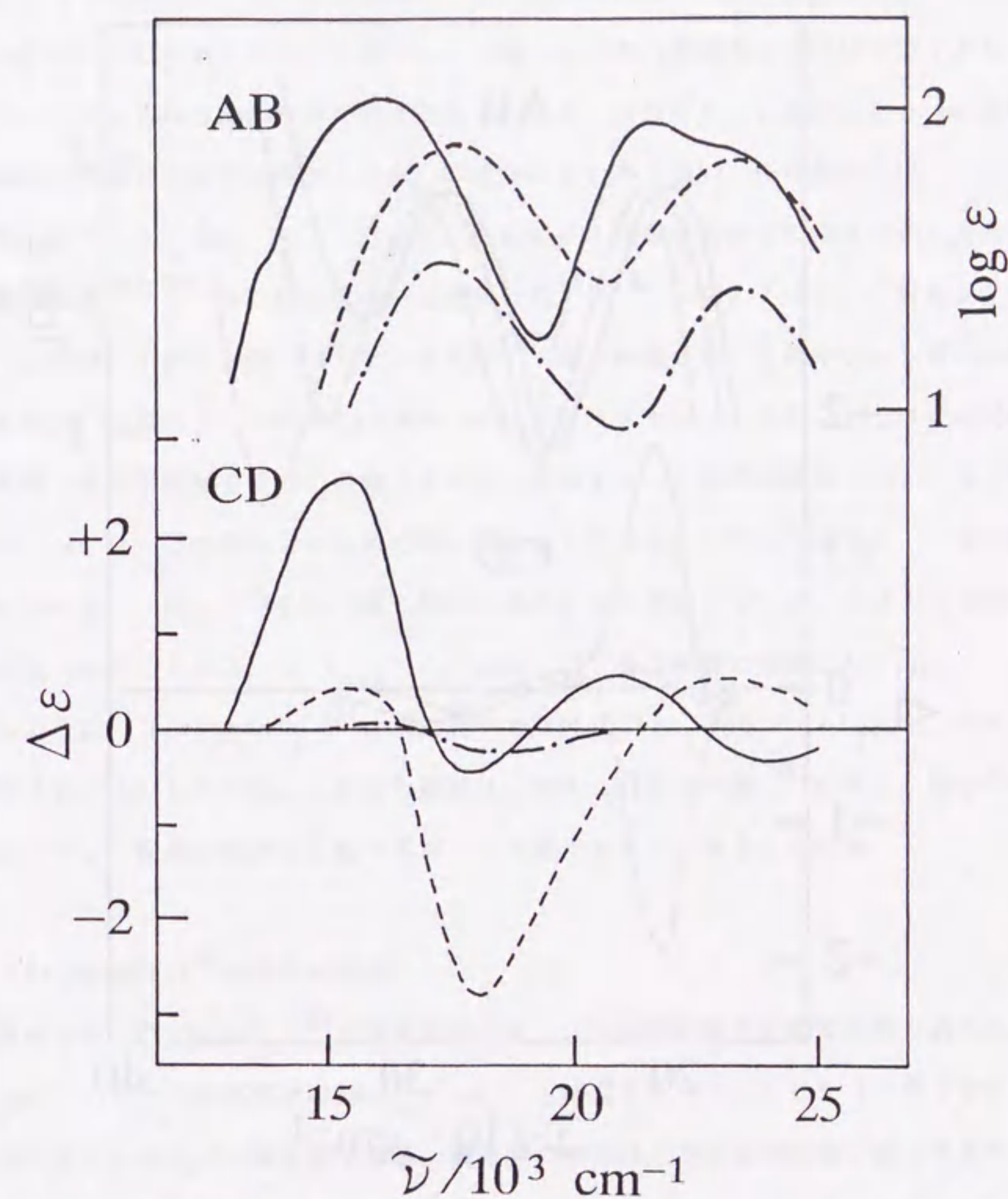


図2.1-8 $[\text{CrO}_6]$ 型錯体の d-d 遷移領域の吸収とCDスペクトル (水溶液)。

$(-)_589^- [\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ (———),
 $\Delta - [\text{Cr}(\text{mal})_3]^{3-}$ (- · - · -) 137, 138),
 $\Delta - [\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ (- - - -) 137, 138)

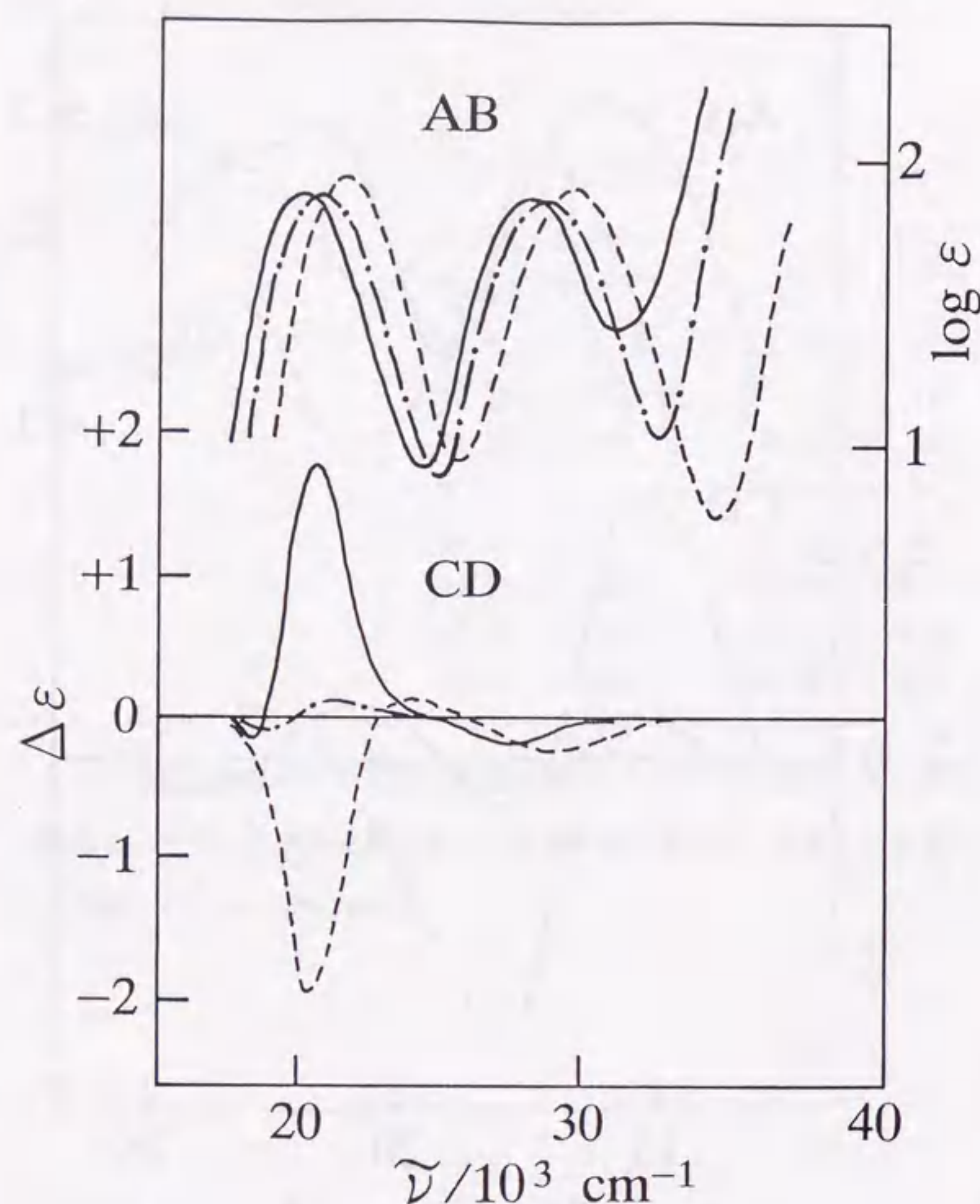


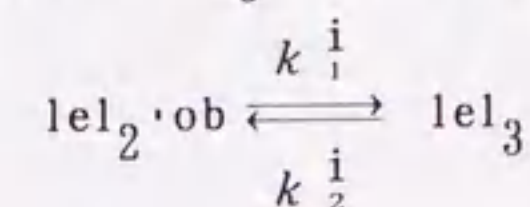
図2.1-9 Δ -[Co(tmd)₃]³⁺ (——), Δ -[Co(tn)₃]³⁺ (- · - · -), Δ -[Co(en)₃]³⁺ (---) の吸収とCDスペクトル (水溶液)¹⁴⁷⁾

を、図2.1-8と比較した。いずれの錯体も、第I吸収帯領域では低波数側から正、負の2成分のCDを示している。しかし、5員キレート環からなるox錯体では主成分が負であり、7員キレート環からなるbpdo錯体では正である。一方、6員キレート環からなるmal錯体は、ox錯体と同様に主成分は負であるが、CD強度はきわめて弱い。先に藤田らは、一連の[Co{NH₂(CH₂)_nNH₂}₃]³⁺ (n=2, 3, 4)の第I吸収帯領域でのCDスペクトルと、錯体の絶対配置¹⁴⁴⁻¹⁴⁶⁾との関係について報告した¹⁴⁷⁻¹⁴⁹⁾。図2.1-9に、これらジアミン錯体(Δ配置)の吸収とCDスペクトルを文献¹⁴⁷⁾から転載した。5員キレート環のen錯体では負のCD、7員キレート環のtmd錯体(tmd=テトラメチレンジアミン)では正のCDが、それぞれ第I吸収帯領域でのCDの主成分であり、6員キレート環のtn錯体(tn=トリメチレンジアミン)は、この領域できわめて弱いCDを示している。このようなキレート環の員数とCDとの関係は、図2.1-8のCr(III)錯体の場合とよく対応している。このようなCDの類似性が見られたことから、(-)₅₈₉-[Cr(bpdo)₃]³⁺をΔ配置に帰属した。

以上のように、[Cr(bpdo)₃]³⁺は水溶液中で異性化(1el₂·ob ⇌ 1el₃)し、徐々にラセミ化(Δ ⇌ Λ)していた。これらの結果は、Bertiniらの予測⁵⁸⁾に反し、bpdoキレート環のスキュー配座が容易に反転(δ ⇌ λ)可能であることを示している。

[2] [Cr(bpdo)₃]³⁺の異性化反応

水溶液中での[Cr(bpdo)₃]³⁺の異性化反応を、620nmでの吸光度の変化から調べた。図2.1-10に、いくつかの温度でのln(A_∞ - A_t)と時間とをプロットした(1章4節)。Aは添字で示した時間での吸光度である。吸光度の変化は1次反応速度則に従っており、直線の傾きから異性化反応速度定数(k_{obs}ⁱ)を求めた(表2.1-2)。実験の項で述べた条件では、k_{obs}ⁱは錯体の濃度に依存しなかった。錯体の過塩素酸塩と硝酸塩の異性化速度は、実験誤差範囲内で一致した。表2.1-2のように、k_{obs}ⁱは水素イオン(H⁺)やフリーのbpdoの濃度には依存しておらず、分子内機構が示唆された。次に示すように、水溶液中の[Cr(bpdo)₃]³⁺は可逆的に異性化していると考えられる。



このような可逆的な反応の活性化パラメータは、正逆反応の各速度定数(k₁ⁱ, k₂ⁱ)か

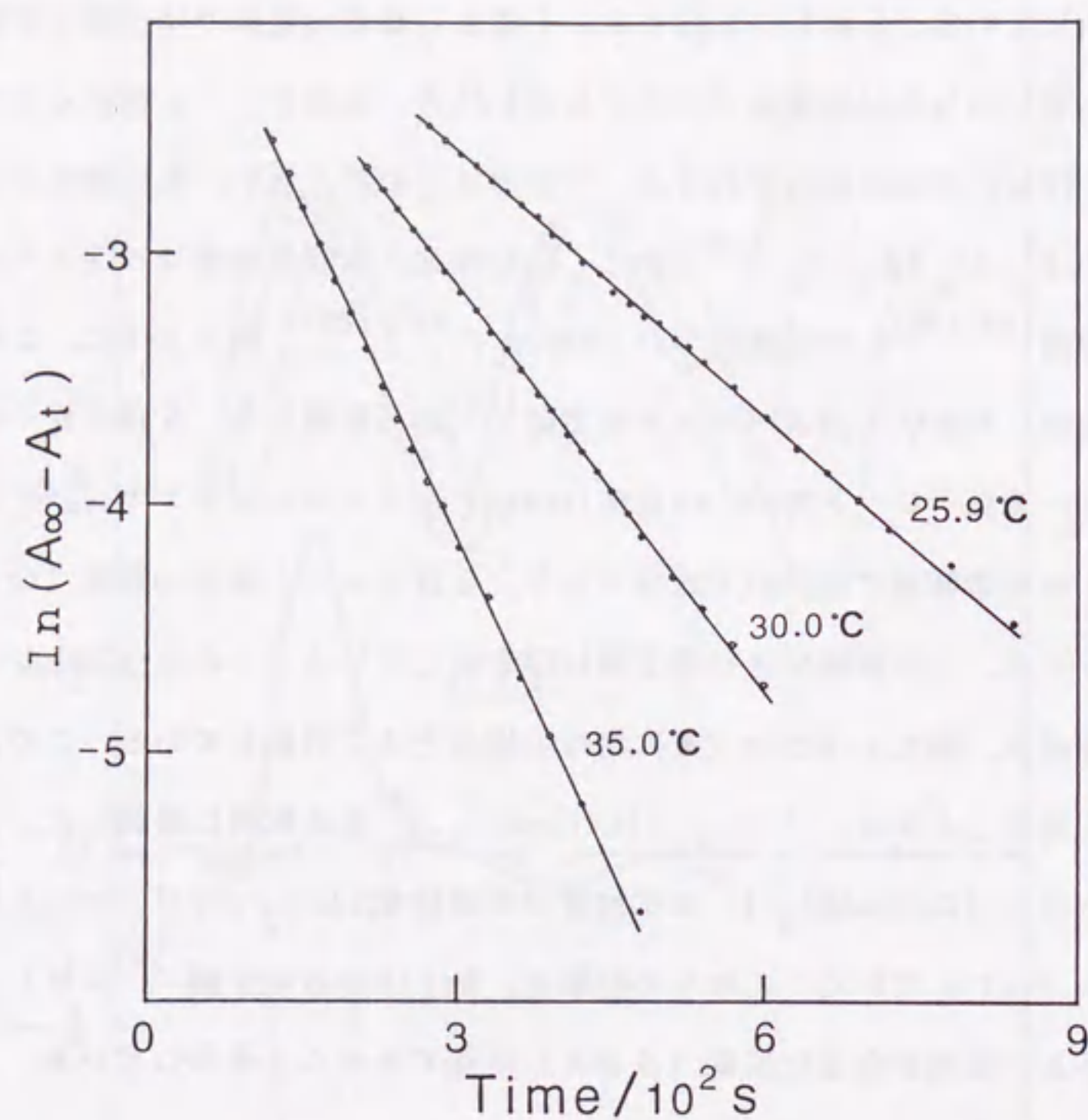


図2.1-10 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ の吸光度 (620nm) の変化 (水溶液).
錯体濃度 = 6.45 mmol/dm^3 , $I = 0.1$.

表2.1-2 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ の異性化反応速度定数 ($k_{\text{obs}}^i / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 水溶液, $I = 0.1$)^{a)}

t/°C	k_{obs}^i	t/°C	k_{obs}^i	t/°C	k_{obs}^i
15.0	0.962 ± 0.004	22.0 ^{f)}	2.15 ± 0.01	30.0 ^{d)}	5.37 ± 0.05
18.5	1.43 ± 0.01	24.0 ^{b)}	2.75 ± 0.02	30.0 ^{e)}	5.30 ± 0.04
22.0	2.16 ± 0.01	25.0	3.06 ± 0.03	30.0 ^{f)}	5.34 ± 0.06
22.0 ^{b)}	2.14 ± 0.01	25.9	3.51 ± 0.03	30.0 ^{b, d)}	5.33 ± 0.05
22.0 ^{c)}	2.13 ± 0.03	30.0	5.33 ± 0.03	30.0 ^{b, e)}	5.36 ± 0.04
22.0 ^{d)}	2.15 ± 0.01	30.0 ^{b)}	5.35 ± 0.04	35.0	8.66 ± 0.09
22.0 ^{e)}	2.13 ± 0.02	30.0 ^{c)}	5.36 ± 0.06	35.0 ^{b)}	8.69 ± 0.08

a) ラセミ体の過塩素酸塩を塩化物に換えて測定 (本文参照). b) 硝酸塩.

c) 過塩素酸塩. d) 0.1 mol/dm^3 の塩酸中. e) 0.05 mol/dm^3 のフリーの bpdo

を含む水溶液中. f) (-)₅₈₉ 異性体の過塩素酸塩.

ら求められる。一方、実測の速度定数 (k_{obs}^i) と平衡定数 ($K = [\text{lel}_3] / [\text{lel}_2 \cdot \text{ob}]$) は、正逆反応の各速度定数と次の関係がある。

$$k_{\text{obs}}^i = k_{-1}^i + k_{-2}^i, \quad K = k_{-1}^i / k_{-2}^i$$

各速度定数はこれらの関係式から得られるが、 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ の異性化反応では平衡定数を求めることができず、各速度定数から活性化パラメータを得ることができなかった。しかしながら、先に述べたように水溶液中の $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ の平衡定数は、類似のトリス錯体との比較から $K = 1 \sim 2$ と推測された。このように平衡定数が1に近い系では、正逆反応の各速度定数から求められる真の活性化パラメータの値は、 k_{obs}^i から得られる見かけのパラメータの値とそれぞれ似ていると考えられる。そこで $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ の異性化反応について、 k_{obs}^i から見かけの活性化パラメータの値を求めてみた。

$$\Delta H^\ddagger = (79.6 \pm 1.3) \text{ kJ/mol}, \quad \Delta S^\ddagger = (-26.1 \pm 4.3) \text{ J/K/mol}$$

$$\Delta G^\ddagger = (87.4 \pm 2.3) \text{ kJ/mol (25.0}^\circ\text{C)}$$

平衡定数を $K = 1$ または 2 と仮定し、正逆反応の各速度定数を算出してそれぞれ活性化パラメータを求めたところ、いずれもこれら見かけのパラメータと似た値が得られた。

$[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ の過塩素酸塩 (または硝酸塩) が、 $\text{lel}_2 \cdot \text{ob}$ 構造で結晶化しやすい原因は明らかではない。これまでの研究によれば、 $[\text{M}(\text{en})_3]^{n+}$ のほとんどは lel_3 構造で結晶化しているが、 $\text{Cr}(\text{III})$ 錯体¹⁵⁰⁾ では $\text{lel}_2 \cdot \text{ob}$, $\text{lel} \cdot \text{ob}_2$, または ob_3 構造が、 $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{SnCl}_3] \text{Cl}_2$ では $\text{lel}_2 \cdot \text{ob}$ 構造が結晶中に見出されている¹⁵¹⁾。このことから $[\text{M}(\text{en})_3]^{n+}$ の lel 型と ob 型のキレート環のエネルギー差は小さく、水素結合など、結晶内での種々の相互作用によるエネルギーと同じ程度であろうと予測されている¹⁵²⁾。一方、従来の研究では NMR スペクトルから、水に溶存状態の $[\text{M}(\text{en})_3]^{n+}$ ($\text{M} = \text{Ru}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Rh}(\text{III})$) は、 $\text{lel}_2 \cdot \text{ob} > \text{lel}_3 > \text{lel} \cdot \text{ob}_2 > \text{ob}_3$ の順に異性体が分布していると推定されている¹⁵³⁾。 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ でも、 lel 型と ob 型の bpdo キレート環のエネルギー差は小さいようである。

$[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ は bpdo キレート環の配座の反転によって異性化しており、異性化速度は配座の反転速度に相当する。エチレンジアミンなどの2座配位子のキレート環は、配座がきわめて速く反転 ($\delta \rightleftharpoons \lambda$) し、速度論的な研究は一般に困難であることが知られてい

た^{154, 155)}。黒田らのごく最近、いくつかの $[\text{Fe}(\text{CN})_4(1,2\text{-あるいは } 1,3\text{-diamine})]^-$ の ^1H NMR スペクトルから、5, 6 員キレート環の配座の反転速度を求めた。例えばこの錯体の en キレート環では、 25°C での反転速度は $3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ であった¹⁵⁶⁾。このように、通常のキレート環の配座は非常に速く反転する。一方 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ では、吸収や CD スペクトルの変化からキレート環の反転速度を求めることができた。このような錯体はきわめて珍しい。

[3] $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ のラセミ化反応

すでに述べたように、図2.1-3のステップ(B)での旋光度の変化は錯体のラセミ化によるものである。この変化は1次反応速度則に従っていた。ステップ(B)の直線の傾きから、ラセミ化反応速度定数 (k_{obs}^r) が求められた (表2.1-3)。実験の項で述べた条件では、 k_{obs}^r は錯体の濃度に依存しなかった。ラセミ化速度も溶液の水素イオンやフリーの bpdo の濃度には依存せず、分子内機構を示唆した。キレート錯体の分子内ラセミ化反応については、キレート環の一方の配位結合が切れてラセミ化が進む機構と、結合の切断を伴わないねじれ機構があるが、どちらの機構でラセミ化しているのかを実験的に調べることは容易ではない¹³²⁾。これまでの研究では、関連錯体と活性化パラメータを比較して、種々の錯体のラセミ化機構が推定されていた^{132, 157, 158)}。ラセミ化 ($\Delta \rightleftharpoons \Lambda$) では正逆反応の速度定数が等しく、多くの錯体の活性化パラメータは k_{obs}^r から求められている。本論文でも、 k_{obs}^r からラセミ化の活性化パラメータを求めた。 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ のラセミ化のパラメータの値は、次のように求められた。

$$\Delta H^\ddagger = (76.5 \pm 0.3) \text{ kJ/mol}, \quad \Delta S^\ddagger = (-64.0 \pm 1.0) \text{ J/K/mol}$$

$$\Delta G^\ddagger = (95.6 \pm 0.6) \text{ kJ/mol (25.0}^\circ\text{C)}$$

これらパラメータの値は、これまでに分子内ねじれ (twist) 機構^{132, 157, 158)} と報告されていたその他の $\text{Cr}(\text{III})$ 錯体のラセミ化と似ている。例えば、 $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ ($\text{phen} = 1,10\text{-フェナントロリン}$)^{159, 160)} と $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$ ¹⁶⁰⁾ の活性化パラメータの値は次の通りである。

$$[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}: \Delta H^\ddagger = 98.2 \text{ kJ/mol}, \Delta S^\ddagger = -46 \text{ J/K/mol}, \Delta G^\ddagger = 112 \text{ kJ/mol (25.0}^\circ\text{C)}$$

$$[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}: \Delta H^\ddagger = 90.8 \text{ kJ/mol}, \Delta S^\ddagger = -63 \text{ J/K/mol}, \Delta G^\ddagger = 100 \text{ kJ/mol (25.0}^\circ\text{C)}$$

表2.1-3 $(-)_589-[Cr(bpdo)_3](ClO_4) \cdot 2H_2O$ のラセミ化反応速度
定数 ($k_{obs}^r / 10^{-4} s^{-1}$, 水溶液, $I = 0.1$)

$t/^{\circ}C$	k_{obs}^r	$t/^{\circ}C$	k_{obs}^r	$t/^{\circ}C$	k_{obs}^r
25.0	1.13 ± 0.02	30.0 ^{c)}	1.91 ± 0.02	40.0	5.25 ± 0.03
29.8 ^{a)}	1.90 ± 0.01	30.0 ^{d)}	1.93 ± 0.03	40.0 ^{a)}	5.21 ± 0.03
30.0	1.93 ± 0.02	35.0	3.20 ± 0.02	45.0	8.38 ± 0.06
30.0 ^{b)}	1.93 ± 0.03	39.8 ^{b)}	5.23 ± 0.04	45.0 ^{b)}	8.41 ± 0.05

a) $0.05 mol/dm^3$ のフリーの bpdo を含む水溶液中. b) $0.1 mol/dm^3$ の塩酸中.

c) $(+)_589$ 異性体. d) 塩化物に換えて測定 (本文参照).

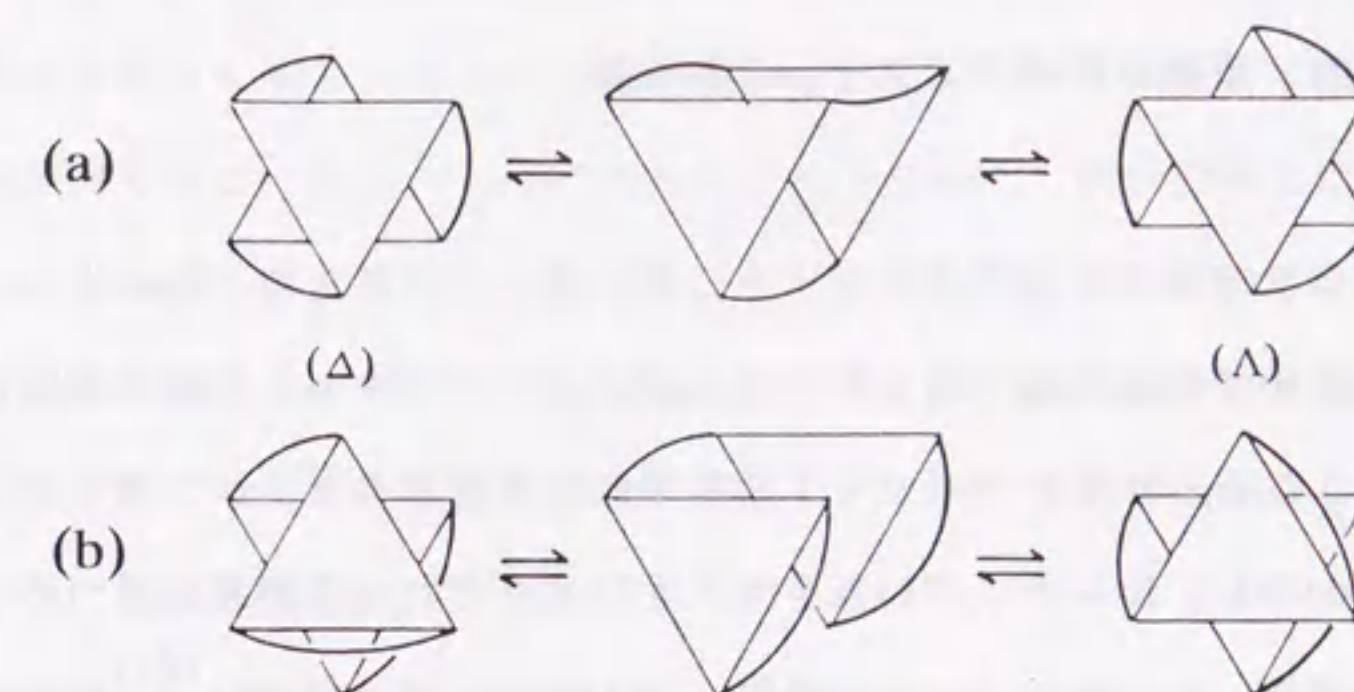


図2.1-11 トリスキレート錯体のねじれ (twist) 機構によるラセミ化反応

(a) trigonal (Bailar) twist, (b) rhombic (Ray-Dutt) twist.

このようにパラメータの値が似ていることから, bpdo 錯体も同様に twist 機構でラセミ化しているように見える. 活性化エントロピーが小さな負の値であることも, twist 機構を支持しているように思われる^{158, 161, 162)}. トリスキレート錯体の分子内ラセミ化反応については, 図2.1-11に示すような twist 機構がこれまでに提案されていた^{132, 157, 158)}.

$[Cr(bpdo)_3]^{3+}$ がどの機構でラセミ化しているかを結論することは難しいが, 分子モデルで考察すると, $1el_3-[Cr(bpdo)_3]^{3+}$ が3回軸まわりで twist してもその過程に大きな立体障害は見らず, 一方, $1el_2 \cdot ob$ 構造が偽3回軸まわりで twist するとキレート環同士はきわめて接近した.

2・2 トリス(3,3'-ジメチル-2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド)クロム(Ⅲ)錯体の配座ジアステレオ異性体

$[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ は水溶液中で異性化し、ラセミ化した。このことは、bpdoキレート環のスキュー配座が錯体中で反転可能であることを示唆した。このキレート環の配座の反転は、bpdoの $\text{C}_2-\text{C}_2'$ -結合、すなわちピボット結合の回りで2つのピリジン部分が分子内回転して起こる。bpdoの3,3'位にかさ高い基を導入すれば、それら置換基と2つの N-オキシド結合との立体障害、いわゆる突っかい効果 (butterflying effect)¹⁶³⁾によって、このような分子内回転が妨害されると考えられる。このような配位子ではキレート環の配座が反転せず、配座が反転可能なbpdo錯体の立体化学や反応性を明かにする上で有用な知見が得られるものと期待される。そこで、3,3'位にメチル基を導入したbpdoの類似配位子、3,3'-ジメチル-2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド(3,3'- Me_2 bpdo, 図2.2-1)を新たに合成し、Cr(Ⅲ)のトリス錯体を合成して性質を調べ、前節で述べた $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ についての知見と比較することにした。

2・2・1 実験

[1] 3,3'-ジメチル-2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシドの合成

3,3'-ジメチル-2,2'-ビピリジン(3,3'- Me_2 bpy)¹⁶⁴⁾の18g(0.1mol)を80 cm^3 の酢酸

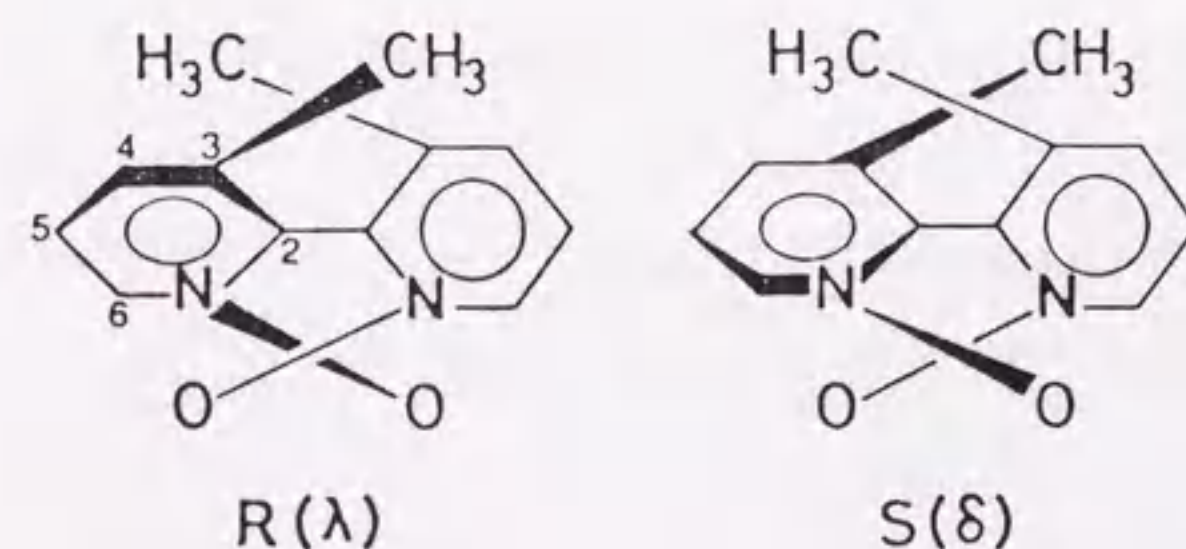


図2.2-1 3,3'-ジメチル-2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド(3,3'- Me_2 bpdo)の光学異性体

に溶かし、60 cm^3 の30%過酸化水素水を加えて加熱還流した。4時間後、50 cm^3 の30%過酸化水素水を新たに加え、さらに3時間加熱した。反応液を減圧下で濃縮すると、薄黄色のオイルが得られた。そこへ50 cm^3 のエタノールを加え、再び濃縮した。この操作を数回繰返し、オイルからできるだけ酢酸および水を除いた後、30 cm^3 のアセトンと同量のジエチルエーテルを加えると、3,3'- Me_2 bpdo(無水物)の白色結晶が得られた。結晶はアセトン、次にエタノールで洗って風乾した。熱メタノールから再結晶すると、無色の柱状結晶が得られた。収量:12.4g(60%)。

元素分析値: C, 66.64; H, 5.26; N, 12.84%。

計算値: C, 66.64; H, 5.60; N, 12.95%。

IRスペクトル(ヌジヨールマル): 1253と1242 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-O}}$), 802 cm^{-1} ($\delta_{\text{N-O}}$)。

^1H NMRスペクトル(重水中): $\delta=2.14$ (s, CH_3), 7.64~7.79 (m, H_4, H_5),

8.37 (d, H_6 , $J=6.6\text{Hz}$)。

^{13}C NMRスペクトル(重水中): $\delta=17.5$ (CH_3), 128.1(C_5), 133.5(C_4),

137.9(C_3), 139.2(C_6), 141.5(C_2)。

[2] $[\text{Cr}(3,3'-\text{Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の合成

硝酸クロム九水和物(1.2g, 3mmol)と3,3'- Me_2 bpdo(2.4g, 11 mmol)を含む希塩酸溶液(40 cm^3 , pH2)を、80℃で5時間加熱した。反応溶液を室温まで冷やし、2gの NaClO_4 を加えると緑色結晶が析出した。結晶を濾取し、少量の冷水、次にエタノールで洗い風乾した。収量:1.1g(73%)。この結晶は、3種の配座ジアステレオ異性体を含む。

[3] $[\text{Cr}(3,3'-\text{Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の配座ジアステレオ異性体の分離

$[\text{Cr}(3,3'-\text{Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の過塩素酸塩(0.1g)をSP-Sephadex C-25カラム(ϕ 2.7×130cm)に吸着させ、0.2mol/dm³の $\text{Na}_2[\text{Sb}_2(\text{d-tart})_2]$ 水溶液で溶離すると3つの緑色バンド(溶出順にIa, Ib, Ic)に分離した(図2.2-2(a))。バンドIaとIbは光学活性で、589nmでIaは正、Ibは負の旋光性を示した。両者の吸収スペクトルは一致し、対掌的なCDスペクトルを示した。このことから、これらは互いに対掌体(異性体I)と帰属した。バンドIcの溶出液を集め、SP-Sephadexカラム(ϕ 2.7×130cm)に再吸着させた。

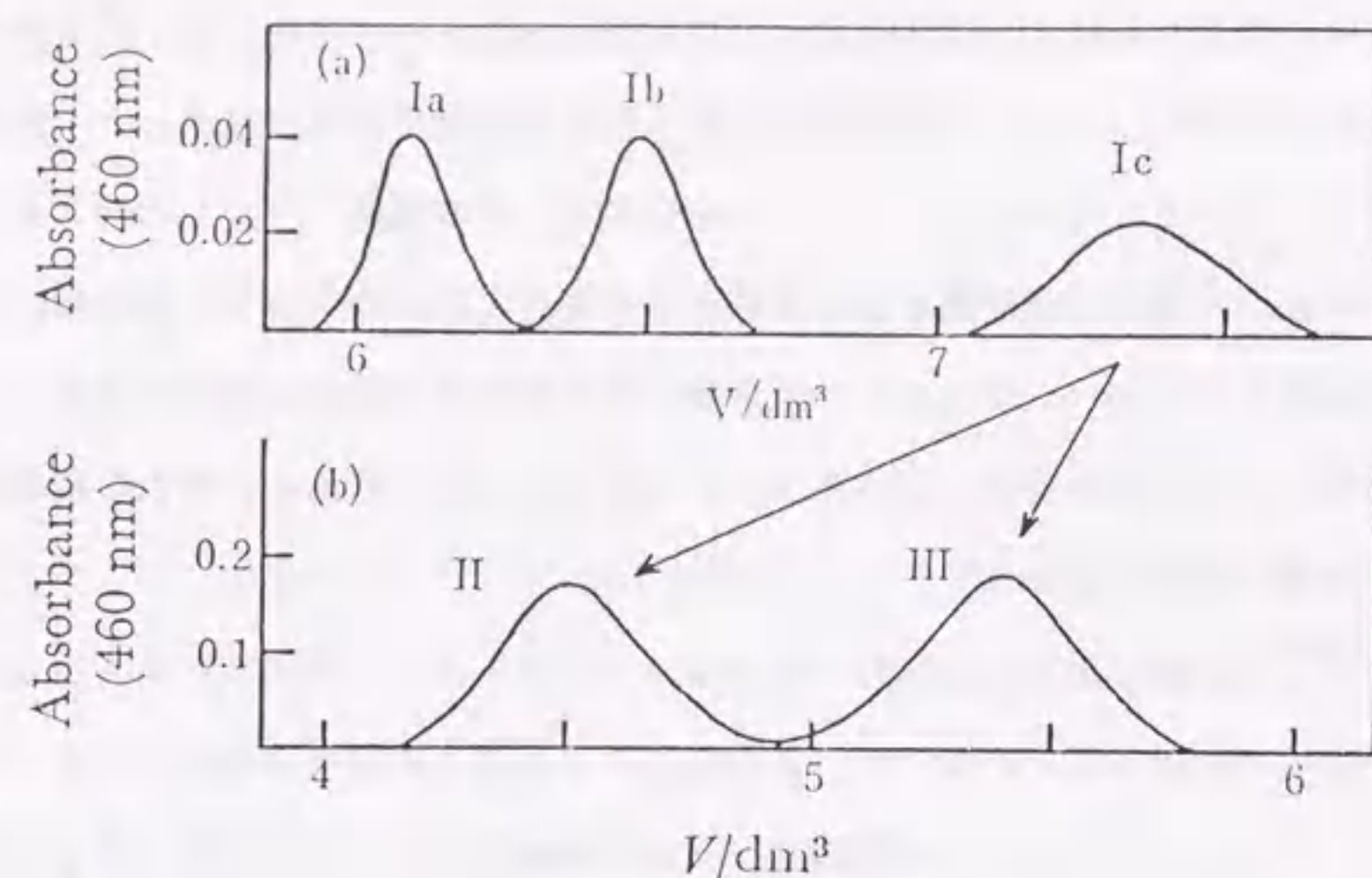
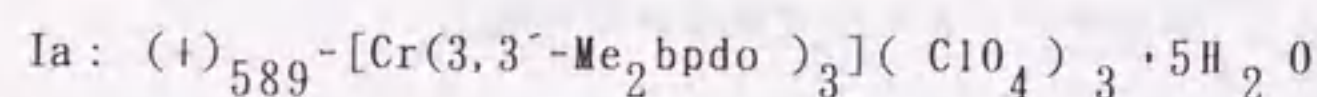


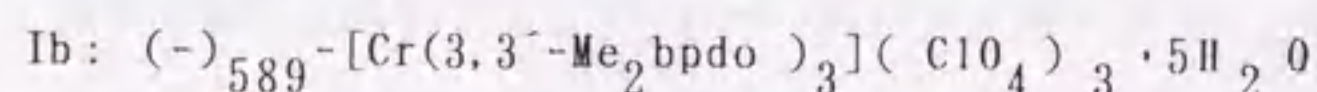
図2.2-2 (a) $[\text{Cr}(\text{rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の溶離曲線, 溶離液: 0.2 mol/dm^3 $\text{Na}_2[\text{Sb}_2(\text{d-tart})_2]$. (b) 異性体Icの溶離曲線, 溶離液: 0.15 mol/dm^3 Na_2SO_4 .

吸着した錯体を 0.15 mol/dm^3 の Na_2SO_4 水溶液で溶離すると, 2つのバンド(溶出順にII, III)に分離した(図2.2-2(b)). この2つのバンドから得た錯体の水溶液に日光をあてると, 互いに異性化(II \rightleftharpoons III)した. そこで, カラムクロマト(b)は暗室で行った. 一方, 異性体Ia, Ibは光に対し安定であった. バンドIa, Ib, IIおよびIIIの溶出液を分取し, 水で約20倍に希釈してそれぞれ短いSP-Sephadexカラム($\phi 2.7 \times 3\text{ cm}$)に注いだ. 吸着した錯体を 2 mol/dm^3 の NaCl 水溶液で溶離し, 溶出液に NaClO_4 を加えると, いずれも緑色結晶が析出した. それらをろ取り, 冷水で洗って風乾した. 溶離曲線の面積から, それぞれの異性体のおよその生成比はI (Ia+Ib) : II : III = 4 : 1 : 1と求められた.



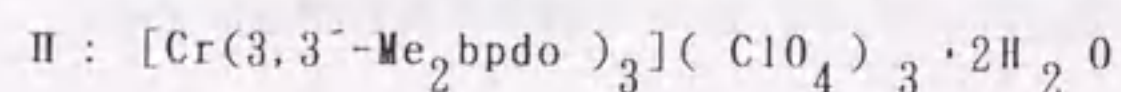
元素分析値: C, 39.92; H, 3.93; N, 7.63%.

計算値: C, 39.69; H, 4.27; N, 7.72%.



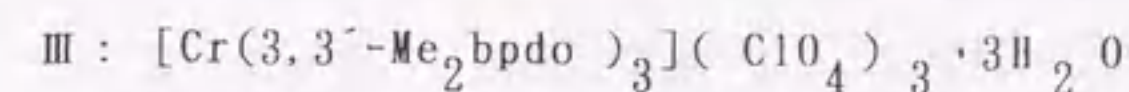
元素分析値: C, 39.67; H, 4.06; N, 7.72%.

計算値: C, 39.69; H, 4.27; N, 7.72%.



元素分析値: C, 41.68; H, 3.99; N, 8.26%.

計算値: C, 41.77; H, 3.90; N, 8.16%.



元素分析値: C, 40.85; H, 3.92; N, 7.90%.

計算値: C, 41.05; H, 4.03; N, 7.98%.

[4] 3,3'-Me₂bpdoの光学分割

異性体IaまたはIbから, 光学活性な3,3'-Me₂bpdoを回収した. 異性体Iaの過塩素酸塩 0.5 g (0.5 mmol)を 100 cm^3 の水に溶かし, 1 g (2.7 mmol)の $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (edta^{4-} = エチレンジアミン四酢酸イオン)を加えて 70°C で10時間加熱した. 溶液の色は緑から紫に変化した. 反応後, 溶液を NaOH で $\text{pH } 9 \sim 10$ としDowex 1x8 陰イオン交換カラム(Cl^- 形, $\phi 2.7 \times 20\text{ cm}$)に注ぎ, 溶液から $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{edta})]^{2-}$ と他の陰イオン性化学種を除いた. 次に, その溶液をDowex 50W陽イオン交換カラム(H^+ 形, $\phi 2.7 \times 10\text{ cm}$)に通し, Na^+ イオンと未反応のIa錯体を除いた. 溶出液を減圧下で濃縮乾固すると $(+)\text{_{589}}-3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ が得られた. 同じ手順で, Ib異性体からは $(-)\text{_{589}}-3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ が得られた. これらの光学活性配位子は, 23°C の水溶液で $[\alpha]_{589} = +10.6^\circ$, -10.8° の比旋光度を示した. 活性な3,3'-Me₂bpdoは, 沸騰水溶液中でも光学的に安定であった.

[5] $\text{Cr}(\text{rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo})\text{Cl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の合成

硝酸クロム九水和物の 0.8 g (2.0 mmol)と, $\text{rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo}$ (rac = ラセミ体)の 0.5 g (2.3 mmol)を含む水溶液($\text{pH } 2$, 50 cm^3)を 70°C で3時間加熱した. 緑色の反応溶液をSP-Sephadexカラム($\phi 2.5 \times 80\text{ cm}$)に注いだ. 吸着した生成物を 0.5 mol/dm^3 の NaCl 水溶液で溶離すると, 3つのバンドに分離した. 溶出液の吸収スペクトルから, 最後に溶出した青緑色バンドは目的の $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})]^{3+}$ と $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ を含むことがわかった. このバンドの溶出液を集めSP-Sephadexカラム($\phi 2.5 \times 80\text{ cm}$)に再吸着させ, 0.2 mol/dm^3 の Na_2SO_4 水溶液で溶離すると上記の2化学種が分離した. 緑色の溶出液を水で約20倍に希釈し, 再びSP-Sephadexカラム($\phi 2.7 \times 5\text{ cm}$)に注いだ. カラムを 10^{-2} mol/dm^3 の希塩酸で十分に洗い, イオン交換体の Na^+ イオンを H^+ イオンと交

換した後、 3 mol/dm^3 の塩酸で溶離した。溶出液を減圧下で濃縮乾固し、紫色結晶を得た。結晶はエタノールで洗い、デシケータ(P_2O_5)内で乾燥した。収量: 0.5g (54%)。

元素分析値: C, 30.83; H, 4.41; N, 6.05%。

計算値: C, 31.01; H, 4.78; N, 6.03%。

この紫色錯体を希塩酸中(pH2)50°Cで加熱すると、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})]^{3+}$ の緑色溶液が得られた。

[6] 光学活性な $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})]^{3+}$ の合成

上記の方法に従い、 $(+)\text{589}$ -または $(-)\text{589}$ - $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ を用いてテトラアクア錯体を合成した。光学活性錯体とラセミ錯体の吸収スペクトルは一致した。 $(+)\text{589}$ -または $(-)\text{589}$ - $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ から得た錯体は、全領域で互いに対掌的なCDスペクトルを示した。これら水溶液を50°Cで数時間加熱しても、吸収およびCDスペクトルは変化しなかった。しかし活性錯体は少量で、結晶としては単離できなかった。活性錯体の濃度はラセミ体のモル吸光係数(ϵ)から算出し、その濃度を用いてCD強度($\Delta\epsilon$)を算出した。

[7] $[\text{Cr}\{(+)\text{589}-3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}\}_2\{(-)\text{589}-3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}\}]^{3+}$ の合成

上で得た $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\{(-)\text{589}-3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}\}]^{3+}$ の水溶液に、2倍当量の $(+)\text{589}$ - $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ を加えて50°Cで7時間加熱した。反応溶液をSP-Sephadexカラム(ϕ 2.7×50 cm)に注ぎ、吸着した緑色生成物を 0.5 mol/dm^3 のNaCl水溶液で溶離すると、3つのバンドに分離した。各溶出液の吸収スペクトルから、目的錯体は最初に溶離するバンドに含まれていることがわかった。その溶出液を集め、 0.2 mol/dm^3 の Na_2SO_4 水溶液を溶離液とするSP-Sephadexカラム(ϕ 2.0×100cm)で再クロマト(暗室内)すると、2つのバンド(IIa, IIIa)が得られた。IIaとIIIaの吸収スペクトルはそれぞれIIとIIIのスペクトルと一致し、両錯体とも589nmで正の旋光性を示した。このことから、IIaとIIIaはそれぞれIIとIIIの光学異性体であることがわかった。ラセミ体と同様に、これら光学活性錯体は水溶液中で光によって互いにエピマー化(IIa \rightleftharpoons IIIa)した。しかし暗所では、水溶液を加熱(60°C, 1時間)してもエピマー化しなかった。この合成では、異性体I(Ia, Ib)は生成しなかった。得られた光学活性錯体IIa, IIIaは極少量なので、結晶として単離で

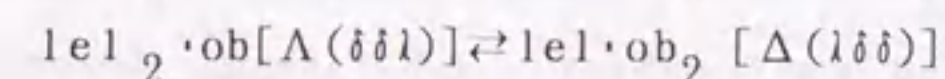
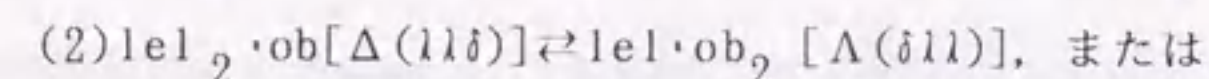
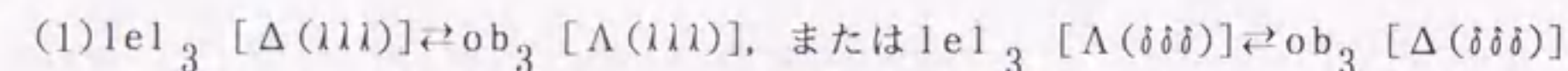
きなかった。活性錯体の濃度は、ラセミ体のモル吸光係数(ϵ)から算出した。

2・2・2 結果と考察

新配位子、 $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ は、bpdoの合成法²⁾に準じて $3,3'$ -ジメチル-2,2'-ビピリジン($3,3'\text{-Me}_2\text{bpy}$)¹⁶⁴⁾の酢酸溶液を過酸化水素水で酸化し、無色の結晶として得られた。これまでの研究で、 3 -メチル-2-アミノピリジンと亜硝酸イソアミルの混合物を加熱すると $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ が生成したと述べられていたが、ごく微量であり、マスペクトルから存在が示されていただけであった¹⁶⁵⁾。本研究で得られた $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ は、元素分析、IRスペクトル及び ^1H 、 ^{13}C NMRスペクトルで同定した。IRスペクトルはbpdoのスペクトル⁵⁾に、NMRスペクトルはbpy¹⁶⁶⁾、 $3,3'\text{-Me}_2\text{bpy}$ ¹⁶⁶⁾、pyo^{167,168)}など、すでに知られていた関連化合物のスペクトルと比較して帰属した。 $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ はbpdoとよく似た化学的性質を示し、加水分解や通常の還元剤に対しては安定であったが、亜鉛アマルガムでは $3,3'\text{-Me}_2\text{bpy}$ に還元された。後に述べるが、 $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ はCr(III)錯体を用いて1対の対掌体(アトロプ異性体)に分割された。光学活性な $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ は、沸騰水中でも光学的に安定であった。分子モデルを用いて考察すると、N-O結合とメチル基との突っかい効果¹⁶³⁾によって、 $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ は C_2 - C_2 -軸回りでの分子内回転ができないように見える。 $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ には軸不斉があり、その絶対配置は図2.2-1に示すようにRとSで定義される¹⁷⁰⁾。RとS配置の $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ は、配位するとそれぞれ立体特異的に λ と δ スキュー配座のキレート環を形成する。これまでの研究では、種々のフェニル化合物でもこのようなアトロプ異性体が分割されていた¹⁶⁹⁾。

$[\text{Cr}(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ は対応するbpdo錯体と同様の方法で合成し、緑色の過塩素酸塩として単離した。この錯体にも、bpdo錯体と同様に $1e1_3 \sim ob_3$ の4種の配座ジアステレオ異性体と、それぞれの対掌体が可能である。カラムクロマト法でこれら異性体の分離を試みたところ、3種の配座ジアステレオ異性体(I, II, III)が得られた(図2.2-2)。異性体Iは対掌体IaとIbに分割された。異性体IaとIbは光学的に安定であった。異性体IIとIIIは暗所では安定だが、水溶液に日光を照射すると互いに異性化(II \rightleftharpoons III)した。前述のように、 $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ キレート環の配座は反転しない。従ってこの異性化は、キレー

ト環の配置がCr(III)イオンまわりで反転($\Delta \rightleftharpoons \Lambda$)したためと考えられる。このような異性化をエピマー化とも言う。 $[\text{Cr}(3,3\text{-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ のエピマー化には、次の場合が考えられる。



前節で述べたように、 ob_3 構造はキレート環同士が接近するのできわめて生成しにくく、反応(1)は起こりにくいと思われる。分子モデルで考察すると、反応(2)は反応(1)と比べて起こりやすいように見える。以上のことから、水溶液中で安定な異性体Iは lel_3 構造であろう。異性体IIとIIIは、 $\text{lel}_2 \cdot \text{ob}$ または $\text{lel} \cdot \text{ob}_2$ 構造と考えられるが、この時点ではそれぞれがどちらに対応するかは帰属できない。分子モデルで考察すると、 lel_3 構造は最も混み合いが少ない。事実、異性体Iは最も多く生成した(図2.2-2)。また、異性体Iaから回収した $(+)\text{_{589-3,3'-Me}_2\text{bpdo}}$ と $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ との反応では、トリス錯体としては異性体Iaだけが生成した。同様に、異性体Ibから回収された配位子からは、異性体Ibが得られた。これらの結果は、異性体Ia、Ibから回収された配位子が光学的に純粋であり、異性体Iが lel_3 構造であることを示している。一方、 $(+)\text{_{589-3,3'-Me}_2\text{bpdo}}$ と $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\{(-)\text{_{589-3,3'-Me}_2\text{bpdo}}\}]^{3+}$ との反応では、光学活性なIIaとIIIaが生成し、異性体Iは生成しなかった。従って異性体IIaとIIIaは、両者とも同じ絶対配置の配位子を含む錯体、 $[\text{Cr}\{(+)\text{_{589-3,3'-Me}_2\text{bpdo}}\}_2\{(-)\text{_{589-3,3'-Me}_2\text{bpdo}}\}]^{3+}$ である。しかし、光照射による異性化反応ではほぼ等量の異性体IIとIIIが生成したので、それらの構造に関する知見は得られなかった。硫酸ナトリウム水溶液を溶離剤とするSP-Sephadexカラムクロマトでは異性体I(lel_3)が最も速く、次に異性体II、IIIの順に溶離された。もし溶離順が錯体内の lel 形キレート環の数に比例するならば、異性体IIは $\text{lel}_2 \cdot \text{ob}$ 構造であり、異性体IIIは $\text{lel} \cdot \text{ob}_2$ 構造となる。

図2.2-3は、 $[\text{Cr}(3,3\text{-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の3異性体の吸収とCDスペクトル(水溶液)である。スペクトルデータは表2.2-1にあげた。また、d-d遷移領域の吸収スペクトルを拡大し、図2.2-4に示した。これらの異性体は、 16000cm^{-1} 付近に見られる第I吸収帯

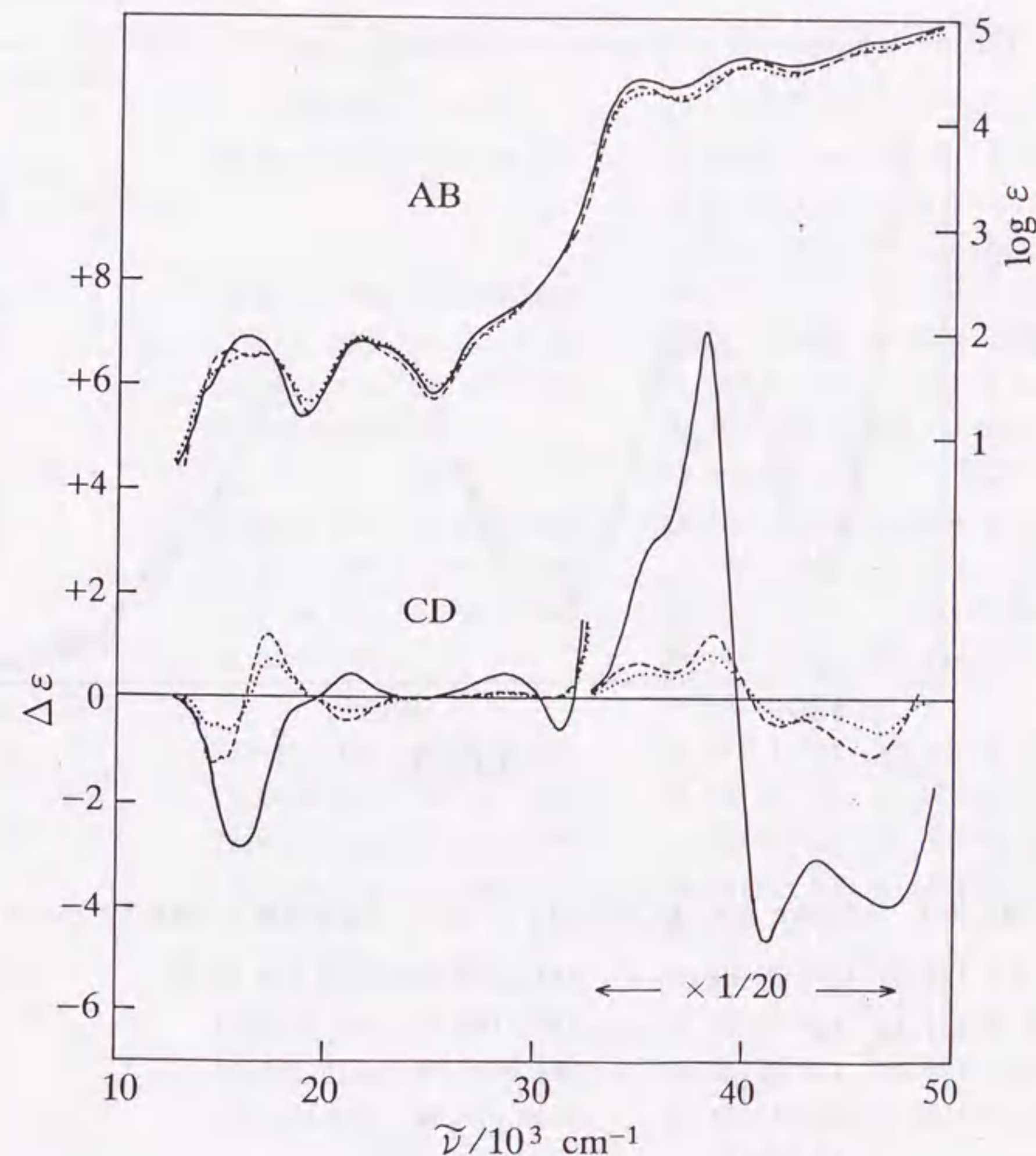


図2.2-3 $[\text{Cr}(\text{rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の配座ジアステレオ異性体の吸収とCDスペクトル。

$(+)\text{_{589-}}[\text{Cr}\{(+)\text{_{589-3,3'-Me}_2\text{bpdo}}\}_3]^{3+}$ (Ia) (—),

$(+)\text{_{589-}}[\text{Cr}\{(+)\text{_{589-3,3'-Me}_2\text{bpdo}}\}_2\{(-)\text{_{589-3,3'-Me}_2\text{bpdo}}\}]^{3+}$ (IIa) (---),

$(+)\text{_{589-}}[\text{Cr}\{(+)\text{_{589-3,3'-Me}_2\text{bpdo}}\}_2\{(-)\text{_{589-3,3'-Me}_2\text{bpdo}}\}]^{3+}$ (IIIa) (·····)

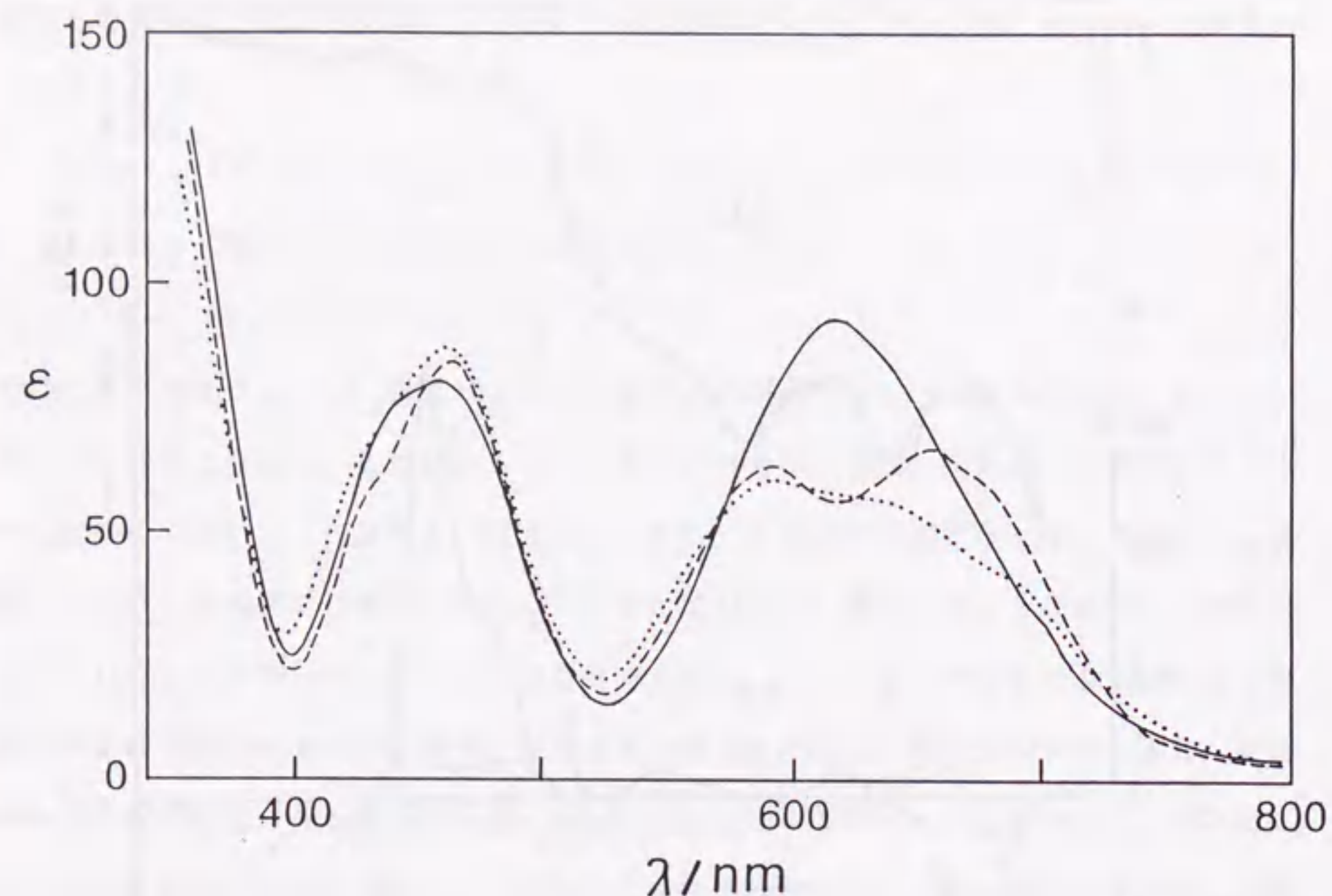


図2.2-4 $[\text{Cr}(\text{rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ のd-d遷移領域での吸収スペクトル.

lel_3 (I) (——), $\text{lel}_2 \cdot \text{ob}$ (II) (-----),
 $\text{lel} \cdot \text{ob}_2$ (III) (.....)

表2.2 吸収とCDスペクトルデータ (水溶液)

Compounds	Absorption	CD
	$\tilde{\nu}/10^3 \text{ cm}^{-1} (\log \epsilon)$	$\tilde{\nu}/10^3 \text{ cm}^{-1} (\Delta \epsilon)$
$(+)\text{}_{589}^-$ 3,3'-Me ₂ bpdo	38.61(4.32), 45.87(4.57)	32.47(+0.19), 36.36(-2.05), 38.61(+5.25), 42.8(-0.4)sh, 45.05(-1.40), 46.73(+1.80)
Ia	14.29(1.53), 16.23(1.96), 21.81(1.90), 22.5(1.9)sh, 35.09(4.42), 39.92(4.62), 46.08(4.79),	14.12(-0.78), 16.00(-2.86), 21.21(+0.46), 28.65(+0.45), 31.30(-0.61), 36.0(+63)sh, 38.10(+142), 41.14(-93.9), 46.95(-79.9)
Ib	14.29(1.53), 16.23(1.95), 21.81(1.90), 22.5(1.9)sh, 35.09(4.42), 39.92(4.62), 46.08(4.79),	14.12(+0.78), 16.00(+2.86), 21.19(-0.44), 28.65(-0.45), 31.25(+0.61), 36.0(-63)sh, 38.17(-138), 41.24(+93.2), 46.95(+81.2)
IIa	14.9(1.8)sh, 15.27(1.82), 16.98(1.80), 21.51(1.93), 22.9(1.8)sh, 35.09(4.33), 40.40(4.59), 46.30(4.72)	14.71(-1.26), 15.20(-1.17), 17.24(+1.21), 21.05(-0.40), 28.49(+0.08), 34.90(+13.2), 38.54(+24.4), 41.49(-8.55), 46.08(-20.7)
IIIa	14.8(1.6)sh, 15.97(1.76), 16.92(1.78), 21.69(1.94), 23.2(1.8)sh, 35.21(4.28), 40.00(4.55), 46.3(4.8)sh	14.58(-0.57), 15.22(-0.63), 17.36(+0.71), 21.19(-0.30), 28.41(+0.06), 35.46(+9.47), 38.46(+16.3), 42.02(-8.20), 46.51(-12.6)
IV	16.89(1.36), 23.64(1.55), 34.48(3.90), 41.49(4.19), 45.87(4.38)	15.77(-0.14), 16.95(+0.08), 21.23(-0.01), 23.36(+0.02), 27.50(+0.01), 34.13(-0.81), 38.50(-9.73), 41.93(+11.5), 46.73(-12.6)

Ia : $(+)\text{}_{589}^-[\text{Cr}(\text{S-3,3'-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$; Ib: $(-)\text{}_{589}^-[\text{Cr}(\text{R-3,3'-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$

IIa : $(+)\text{}_{589}^-[\text{Cr}(\text{S-3,3'-Me}_2\text{bpdo})_2(\text{R-3,3'-Me}_2\text{bpdo})]^{3+}$

IIIa: $(+)\text{}_{589}^-[\text{Cr}(\text{S-3,3'-Me}_2\text{bpdo})_2(\text{R-3,3'-Me}_2\text{bpdo})]^{3+}$

IV : $(+)\text{}_{589}^-[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{S-3,3'-Me}_2\text{bpdo})]^{3+}$; sh: Shoulder.

のパターンが、それぞれ明らかに異なっている。一方、その他の領域では互いに似たパターンを示した。異性体 I a (または I b) は、幅が狭くほぼ対称的な第 I 吸収帯を示すのに対し、異性体 II と III の第 I 吸収帯は 3 成分に大きく分裂している。このような第 I 吸収帯のパターンから、前節と同様に異性体 I は lel_3 構造 (D_3 対称) であり、異性体 II と III は $lel_2 \cdot ob$ または $lel \cdot ob_2$ 構造 (共に C_2 対称) と考えられる。これは、先の考察と一致している。配座ジアステロ異性体の第 I 吸収帯が、このように顕著な違いを示す錯体は非常に珍しい。例えば、トランス-1,2-シクロヘキサジアミンの Co (III) 錯体¹⁷¹⁾ や Cr (III) 錯体^{172, 173)} では可能な 4 種 ($lel_3 \sim ob_3$) のすべてが、トランス-1,2-シクロペンタンジアミンの Co (III) 錯体 (参考論文 1) では ob_3 を除く 3 種の配座ジアステロ異性体が、これまでの研究で単離されていた。しかし、これらジアミン錯体の配座ジアステロ異性体は、それぞれ互いによく似た第 I 吸収帯を示した。

先に図 2.2-3 で、 $(+)\text{589-}[\text{Cr}(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の I a, II a, III a 異性体の CD スペクトルを示した。 $(+)\text{589-}[\text{Cr}\{(+)\text{589-}3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}\}_3]^{3+}$ (異性体 I a) は、第 I 吸収帯領域で強い負の CD を示しており、前節の $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ と同様に Λ 配置に帰属した。本研究では、この $(+)\text{589-}[\text{Cr}\{(+)\text{589-}3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}\}_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の X 線結晶解析を試みたが、十分な強度の回折 X 線が得られず成功しなかった。一方異性体 II a と III a の CD スペクトルは、強度はやや異なるが全波長領域でよく似ており、それぞれ第 I 吸収帯領域で低波数側から負、正の CD を示している。先に述べたが、異性体 II a と III a は、共に 1 つの $(-)\text{589-}3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ と 2 つの $(+)\text{589-}3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ を含む。従ってこれらの異性体は、一方が Δ 配置ならば他方は Λ 配置となる。しかし、両異性体がよく似た CD スペクトルを示したことは、異性体 II a と III a の第 I 吸収帯領域で CD には、配置 (Δ , Λ) の効果よりも、キレート環の不斉な配座 (δ , λ) の効果 (隣接効果)¹⁰⁴⁾ が大きく寄与していることを示している。もし $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体の CD に加減性^{104, 174)} があるとすれば、第 I 吸収帯領域の CD に及ぼす配座の効果は、異性体 II a, III a とともに 1 つの $(+)\text{589-}3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ だけとなる。 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\{(+)\text{589-}3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}\}]^{3+}$ は II a, III a と同じ $[\text{CrO}_6]$ 型錯体であり、CD には 1 つの $(+)\text{589-}3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ だけが寄与する。しかしながら、図 2.2-5 で見られるように、このアクア錯体の第 I 吸収帯領域での CD スペクトルを II a と III a のスペクトルと比べると、パターンは似ているものの強度はきわめて

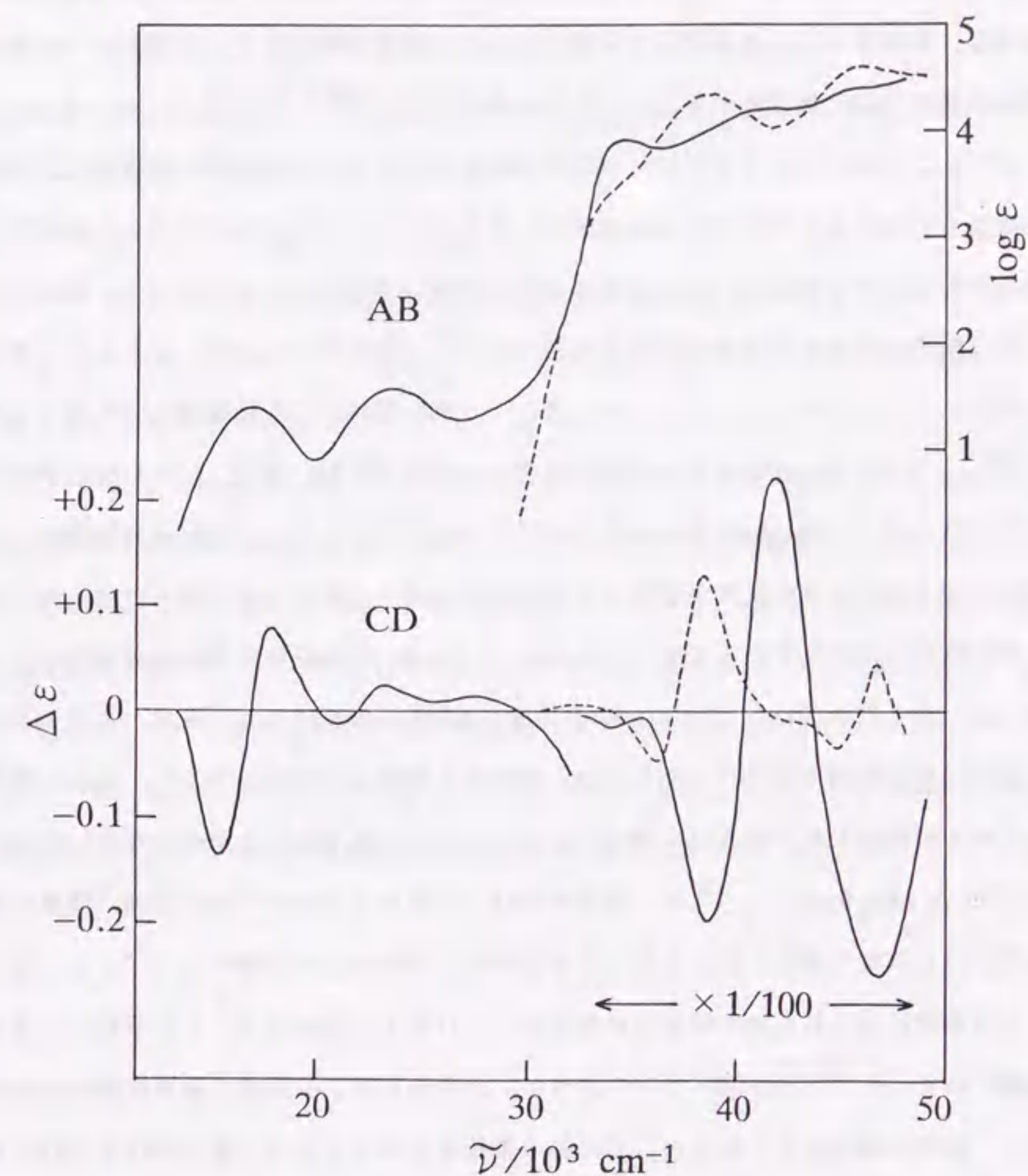


図 2.2-5 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\{(+)\text{589-}3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}\}]^{3+}$ (——) と $(+)\text{589-}3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ (----) の吸収と CD スペクトル

弱く、紫外領域ではパターンも異なっている。このことから、これら $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体の CD には、加成性が見られないように思われる。これまでの研究で、5員キレート環を含む種々の錯体は CD に加成性が見られたと報告されていた^{104, 174-176)}。一方、テトラメチレンジアミン(tmd)など7員キレート環を形成するジアミンの Co(III) 錯体では、CD に加成性が見られないことがあり、その原因として小島らは、ジアミン配位子の7員キレート環は空間的に大きく柔軟で、他の配位子との立体的な相互作用を受けやすく、錯体によって安定な配座が異なるためではないかと述べた¹⁷⁷⁾。このようにジアミンキレート環の配座が錯体によって異なることは、tmdを含む Co(III) 錯体の X線結晶解析でも述べられている¹⁷⁸⁾。 $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ キレート環のスキュー配座は反転しない。しかし分子モデルで考察すると、 $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ キレート環にはやや柔軟性があり、この配座は錯体によって、他のキレート環との立体反発が最少となるようにわずかに変化できるように見える。このように配座がわずかに変化しているために、 $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体の CD には加成性が見られなかったのかも知れない。 $(+)\text{}_{589}\text{-}3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ と、異性体 II a, III a, 及びテトラアクリル錯体の紫外領域での CD スペクトルは、きわめて異なっていた。以上のように、異性体 II a と III a の構造や絶対配置は、CD スペクトルからは帰属することができなかった。

$[\text{Cr}(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の3異性体では、いずれも $33000\sim 50000\text{cm}^{-1}$ 領域に強い吸収帯が見られた(図2.2-3)。これらの吸収帯は、前節の $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ とよく似ている。この領域に見られる bpdo 錯体の吸収帯は、これまでの研究で $\pi^* \leftarrow \pi$ 遷移によるものと帰属されていた^{94, 97)}。図2.2-3のように、異性体 Ia はこの領域で低波数側から極めて強い正、負の CD 帯を示しているが、その他の異性体ではそのような強い CD は見られない。1,10-フェナントロリン(phen)やbpyなど、平面性の不飽和有機化合物を配位子とするトリス錯体とシス型のビス錯体は、配位子の $\pi^* \leftarrow \pi$ 遷移に対応して励起子型の強い CD を示すことがある。これまでの研究では、励起子型の CD と錯体の絶対配置との関係が理論的に説明され、いくつかの錯体の絶対配置が帰属された^{104, 141, 179, 180)}。異性体 Ia の強い CD は、3つの $(+)\text{}_{589}\text{-}3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ が励起子型の相互作用をしているためではないかと思われる。異性体 Ia の CD は、これまでの研究で絶対配置が帰属された $\Lambda\text{-}[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ の励起子型の CD^{181, 182)} とパターンが似ている。しかし、 $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ のようなねじれた配位子の励起子型の CD と錯体の絶対配置との関係は知られていない。 $3,3'\text{-Me}_2\text{bpy}$ は、

2つのメチル基の立体反発のために、ねじれた構造の5員キレート環を形成し^{183, 184)}、 $[\text{Co}(3,3'\text{-Me}_2\text{bpy})_3]^{3+}$ は紫外領域に強い CD を示すことが知られている¹⁸⁵⁾。この錯体の絶対配置と CD との関係は、平面の配位子からなる $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$ の、励起子型の CD と絶対配置との関係によく対応していると述べられている¹⁸⁵⁾。

以上の考察から、 $(+)\text{}_{589}\text{-}[\text{Cr}\{(+)\text{}_{589}\text{-}3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}\}_3]^{3+}$ (異性体 Ia) は $1el_3$ 構造であり、キレート環の配座を含めた絶対配置を Λ ($\delta\delta\delta$) に帰属した。このことから、 $(+)\text{}_{589}\text{-}3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ キレート環は δ スキュー配座に帰属することができ、図2.2-1で示したように S 配置となる。

$[\text{Cr}(\text{rac-}3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の3異性体の吸収スペクトル(図2.2-4)を、前節で示した水溶液中での $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ の吸収スペクトルの変化(図2.1-1)と比較した。水に溶解した直後と、溶存状態での bpdo 錯体の吸収スペクトルは、 $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体の異性体 II と異性体 I のスペクトルにそれぞれよく似ている。前節では、 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ が水溶液中で $1el_2 \cdot ob$ と $1el_3$ 構造の間で可逆的に異性化していると結論した。このことから、 $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体の異性体 II は $1el_2 \cdot ob$ 構造であることが示唆される。これは、先に述べたカラムクロマトの溶離順からの予測と一致している。

第3章 2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシドと種々の2座配位子を含む混合配位子錯体の立体選択性、及び異性化とラセミ化反応

前章では、 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ は水溶液中でbpdoキレート環の配座が反転($\delta \rightleftharpoons \lambda$)し、速やかに異性化($1el_2 \cdot ob \rightleftharpoons 1el_3$)していることを見出した。一方、キレート環の配座が固定された $[\text{Cr}(\text{rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ では、3種の配座ジアステレオ異性体が生成し、 $1el_3$ 異性体が最も多く含まれていた。この結果から、bpdoを含む混合配位子錯体の立体化学や反応性は興味深いと思われる。これまでの研究では、硝酸イオン^{31, 67, 118}、塩化物イオン^{4, 57, 91, 186}、イソチオシアン酸イオン¹¹⁹、カルボニル¹⁸⁷などの単座配位子を含むいくつかのbpdo錯体が知られていた。また、bpdoと単座配位のグリシンを含む一連のランタノイド(III)錯体も報告されていた¹⁸⁸。しかしこれらの錯体は、溶液中でいずれも配位子解離しやすく、IRスペクトルや磁化率が報告されていただけであった。この章では、前章の知見に基づいて、bpdoと種々の2座配位子を含むCr(III)の混合配位子錯体を新たに合成した。また、ジアミン配位子とbpdoを含むCo(III)の混合配位子錯体も新たに合成した。第1章で述べたように、これまでの研究では、Co(III)のbpdo錯体は合成がきわめて困難と述べられていた^{109, 111}。この章では、3,3'-Me₂bpdoを含む混合配位子錯体もいくつか新たに合成し、対応するbpdo錯体と比較した。

3・1 2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシドとエチレンジアミンを配位子とするクロム(III)錯体の立体選択性

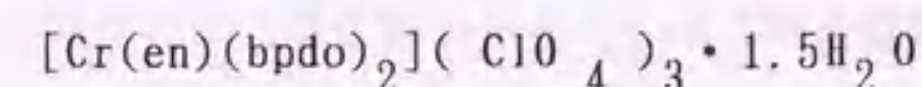
$[\text{Cr}(\text{en})(\text{bpdo})_2]^{3+}$ と $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ (en=エチレンジアミン)を新たに合成した。bpdoキレート環の配座(δ , λ)によって、ビス(bpdo)錯体には $1el_2$ [$\Delta(\lambda\lambda)$, $\Lambda(\delta\delta)$], $1el \cdot ob$ [$\Delta(\lambda\delta)$, $\Lambda(\delta\lambda)$], ob_2 [$\Delta(\delta\delta)$, $\Lambda(\lambda\lambda)$]の3種、モノ(bpdo)錯体には $1el$ [$\Delta(\lambda)$, $\Lambda(\delta)$]と ob [$\Delta(\delta)$, $\Lambda(\lambda)$]の2種の配座ジアステレオ異性体が可能である。これまでの研究で、enキレート環の配座は溶液中できわめて速く変換することが知られている¹⁵⁴⁻¹⁵⁶。この節では、これらenを含む混合配位子錯体の性質と立体化学について述べる。

3・1・1 実験

本節の混合配位子錯体は、 $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ と同様に¹⁸⁹、光に対しやや不安定で徐々に分解した。そこで、必要に応じて暗室内で実験を行った。

[1] $[\text{Cr}(\text{en})(\text{bpdo})_2]^{3+}$ の合成と光学分割

$[\text{CrCl}_2(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}^{190}$ (1.1g, 4mmol)の希塩酸溶液(pH2, 10cm³)に、1.7g (8.2mmol)のbpdo・H₂Oを加え、攪拌しながら50℃で4時間反応させた。溶液は濃青色からしだいに紫色に変化した。反応後、溶液に3g(25mmol)のNaClO₄を加えて氷冷すると、紫色結晶が析出した。この結晶には、少量の $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3$ が含まれていた。そこで、粗結晶の水溶液をSP-Sephadex C-25カラム(ϕ 2.7×130cm)に通し、吸着物を0.3mol/dm³のNa₂SO₄水溶液(pH2)で溶離すると、トリス(bpdo)錯体の緑色バンドと紫色バンドに分離した。紫色バンドの溶出液(約150cm³)を集め、減圧下で約20cm³に濃縮し、3gのNaClO₄を加えると目的錯体の純粋な紫色結晶が得られた。希塩酸溶液(60℃)から再結晶し、50%エタノール、次にエタノールで洗い風乾した。収量: 0.7g (20%)。錯体は酸性水溶液中では安定であるが、中性水溶液中では徐々に加水分解した。



元素分析値: C, 32.46; H, 2.89; N, 10.11%.

計算値: C, 32.46; H, 3.35; N, 10.33%.

この錯体は、SP-Sephadexカラムクロマトでただ1つのバンドのみを示した。錯体は、 $(-)_589\text{-K}[\text{As}(\text{cat})_3](\text{cat}^{2-}=1,2\text{-ベンゼンジオレートイオン})^{191}$ を用いた分別結晶法で1対の対掌体に分割された。錯体の過塩素酸塩(1.2g, 1.5mmol)を、Dowex 1×8陰イオン交換樹脂(C1⁻形, 5g)で塩化物の水溶液(20cm³)に換えた。この溶液に、分割剤(0.66g, 1.5mmol)の水溶液(30cm³)を加えると、紫色のジアステレオ塩がただちに沈殿した。このジアステレオ塩は非常に溶けにくく、通常の方法では分割剤を除くことができなかった。ジアステレオ塩を分別した液に濃過塩素酸(10cm³)を加えると、光学活性錯体の紫色結晶が析出した。希塩酸溶液中(pH2)の錯体は、589nmで正の旋光性を示した。収量: 0.4g.

(+)₅₈₉-[Cr(en)(bpdo)](ClO₄)₃·H₂O
 元素分析値: C, 32.95; H, 2.94; N, 10.51%.
 計算値: C, 32.83; H, 3.26; N, 10.44%.

[2] [Cr(en)₂(bpdo)]³⁺の合成と光学分割

cis-[CrCl₂(en)₂](Cl¹⁹²)の1.5g(5 mmol)と, bpdo·H₂Oの1.7g(8.2 mmol)を含む水溶液(30cm³)を, 50℃で1時間保った。溶液は, 赤紫色から徐々に赤橙色に変化した。反応溶液に NaClO₄の3g(25mmol)を加えると, [Cr(en)₂(bpdo)](ClO₄)₃·2H₂Oの赤橙色結晶が析出した。50℃の温水から再結晶し, 50%エタノール, 次にエタノールで洗って風乾した。収量: 1.7g (50%)。

[Cr(en)₂(bpdo)](ClO₄)₃·2H₂O
 元素分析値: C, 24.21; H, 3.88; N, 12.39%.
 計算値: C, 24.20; H, 4.07; N, 12.10%.

錯体の過塩素酸塩(0.35 g)の水溶液をSP-Sephadexカラム(φ 2.7×80cm)に通し, 吸着物を0.2mol/dm³のNa₂[Sb₂(d-tart)₂]水溶液で溶離すると, 濃度の等しい2つの赤橙色バンドに分離した。バンドが完全に分離した後, 溶離を中断し, カラムに水を通して溶離剤を除いた。これらバンドのイオン交換体を別々にカラムから取出し, それぞれ別の短いカラム(φ 2.7×30 cm)に入れた。吸着している錯体を, 3 mol/dm³のLiCl水溶液でそれぞれ溶離し, 溶出液に LiClO₄を加えると赤橙色の結晶が析出した。それぞれ温水(50℃)から再結晶し, 50%エタノール, 次にエタノールで洗って風乾した。両バンドから得た錯体は, 対掌的なCDスペクトルを示した。長いカラム上で速く移動したバンドから得られた錯体の水溶液は, 589nmで正の旋光性を示した。

(+)₅₈₉-[Cr(en)₂(bpdo)](ClO₄)₃·2H₂O
 元素分析値: C, 24.37; H, 3.51; N, 12.01%.
 計算値: C, 24.20; H, 4.07; N, 12.10%.

[3] [Cr(en)₃]³⁺の光学分割

[Cr(en)₃]³⁺は文献¹⁸⁹⁾に従って合成し, 塩化物として単離した。これまでの研究で

は, ニトロショウノウや酒石酸を用いた分別結晶法で分割されていたが¹⁹³⁾, 本研究では, [Co(en)₃]³⁺で報告されていたSP-Sephadexカラムクロマト法¹⁹⁴⁾を用いて分割した。

錯体(0.5g)の水溶液をカラム(φ 2.7×50 cm)に通し, 吸着した錯体を0.3mol/dm³のNa₂[Sb₂(d-tart)₂]水溶液で溶離すると, 2つのバンドに分離した。各バンドの溶出液をそれぞれ水で約20倍に希釈し, SP-Sephadexカラム(φ 2.7×6cm)に再び通した。吸着した錯体をそれぞれ3 mol/dm³のLiCl水溶液で溶離し, 溶出液を減圧下で濃縮すると, 錯体の結晶が析出した。長いカラムで速く移動した錯体の水溶液は, 589nmで正の旋光性を示した。この錯体は既知化合物なので, すでに報告されていた吸収とCDスペクトルとを比較して同定した。

3・1・2 結果と考察

2つの新錯体, [Cr(en)₂(bpdo)]³⁺と[Cr(en)(bpdo)₂]³⁺は, bpdo錯体で初めて得られたトリスキレート型の混合配位子錯体である。ビス(bpdo)錯体は中性の水溶液中で徐々に加水分解したが, 酸性の水溶液中では安定であった。一方モノ(bpdo)錯体は, 中性及び酸性の水溶液中で安定であった。しかし, 両錯体とも水溶液中では光に対してやや不安定で, 徐々に加水分解した。モノ(bpdo)錯体は, SP-Sephadexカラムクロマト法で1対の対掌体に分割された。一方, ビス(bpdo)錯体は(-)₅₈₉-K[As(cat)₃]を用いた分別結晶法で1対の対掌体に分割された。モノ(bpdo)錯体もビス(bpdo)錯体も, 水溶液中でラセミ化しなかった。

[Cr(en)(bpdo)₂]³⁺には2種, [Cr(en)₂(bpdo)]³⁺には3種の配座ジアステレオ異性体が可能だが, 両錯体とも1対の対掌体のみ生成した。分子モデルを用いて考察すると, ob型のbpdoキレート環のピリジン環はねじれた構造のenキレート環のメチレンプロトンとアミノプロトンに接近するのに対し, lel型のbpdoキレート環とenキレート環にはこのような接近は見られなかった。また, ob₂構造のビス(bpdo)錯体ではbpdoキレート環同士も接近し, きわめて大きな混み合いが見られた。このことから, モノ(bpdo)錯体ではlel構造, ビス(bpdo)錯体ではlel₂構造がその他の構造に比べて生成しやすいように思われる。2,2'-ジアミノビフェニル(dabp)は, bpdoと類似のねじれた構造の7員キレート環を形成

するが¹⁹⁵⁾, $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{dabp})]^{3+}$ は1el異性体のみ選択的に生成したことが, これまでの研究で述べられている^{196, 197)}.

前章で述べたように, $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ を水に溶かすと吸収スペクトルが速やかに変化した. 一方, 本節のモノ(bpdo)錯体とビス(bpdo)錯体, 及び $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ では, このようなスペクトルの変化は見られなかった. 一連の $[\text{Cr}(\text{en})_n(\text{bpdo})_{3-n}]^{3+}$ ($n=0\sim3$)の水溶液の吸収スペクトルを, 図3.1と表3.1に示した. ビス(bpdo)錯体のスペクトルは, 加水分解を防ぐために 10^{-2}mol/dm^3 の希塩酸溶液で測定した. $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ は, 平衡状態でのスペクトルである(2章1節). 一連の錯体の第I吸収帯 (${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$)は, bpdoキレートの数が増すにつれて低波数側へシフトした. シフトの程度はbpdoキレートの数にやや比例しているが, $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ の第I吸収帯は, 他の3錯体から予測される位置よりも約 1000cm^{-1} 低波数側に見られた. 一方, これまでの研究で報告されたように, $[\text{Cr}(\text{ox})_n(\text{en})_{3-n}]^{(3-2n)+}$ ($n=0\sim3$)^{137, 198)}と $[\text{Cr}(\text{acac})_n(\text{en})_{3-n}]^{(3-n)+}$ ($n=0\sim3$)¹⁹⁹⁾の第I吸収帯は, キレートの数に比例してほぼ等間隔でシフトしている. bpdo錯体は, いずれも紫外領域で特徴的な強い吸収帯を示した. フリーのbpdoは, この領域で2つの吸収帯を示すが(2章1節), これらのbpdo錯体ではいずれも3つの吸収帯が見られ, 強度やパターンはbpdoの数にほぼ比例して変化した.

(+) ${}_{589}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ と, (-) ${}_{589}[\text{Cr}(\text{en})_n(\text{bpdo})_{3-n}]^{3+}$ ($n=0, 1, 3$)のCDスペクトルを図3.1に示した(表3.1). 2章1節で述べたように $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ は水溶液中でラセミ化した, 溶解した直後のCD強度に補正して図に示した. 一方, その他の錯体はいずれもラセミ化しなかった. (-) ${}_{589}[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ は, これまでにX線結晶解析で Δ 配置と確認されていた²⁰⁰⁾. (-) ${}_{589}[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ は2章1節で Δ 配置に帰属した. (+) ${}_{589}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ と (-) ${}_{589}[\text{Cr}(\text{en})(\text{bpdo})_2]^{3+}$ のCDパターンは全波長領域で似ており, 第I吸収帯領域ではいずれも強い正のCD帯を示している. これまでの研究では, この領域で正のCD帯が主成分である $[\text{CrN}_4\text{O}_2]$ や $[\text{CrN}_2\text{O}_4]$ 型の類似錯体は, ほとんどが Λ 配置と帰属されていた^{104, 143)}. Λ - $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ も, この領域で正のCD帯を示している¹³⁷⁾. このことから, 先に筆者らは (+) ${}_{589}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ と (-) ${}_{589}[\text{Cr}(\text{en})(\text{bpdo})_2]^{3+}$ を, それぞれ $\Lambda(\delta)(1\text{el})$ と $\Lambda(\delta\delta)(1\text{el})_2$ に帰属して報告した(副論文1). しかし本研究ではその後, 次節以降で述べるように, その他の2座配

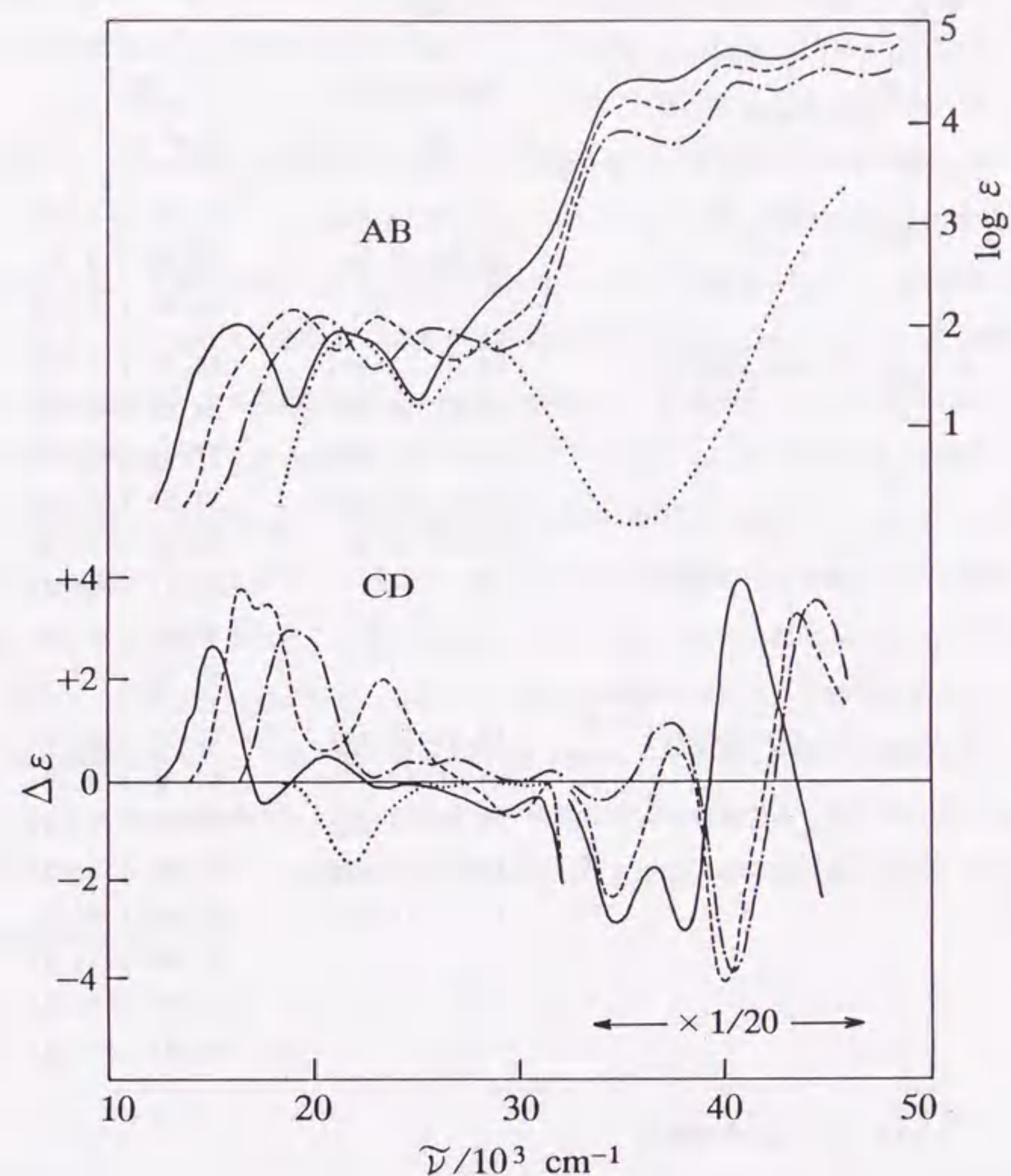


図3.1 (-) ${}_{589}[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ (——), (-) ${}_{589}[\text{Cr}(\text{en})(\text{bpdo})_2]^{3+}$ (---), (+) ${}_{589}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ (- · - · -), (-) ${}_{589}[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ (·····)の吸収とCDスペクトル

表 3.1 吸収とCDスペクトルデータ (水溶液)

Complexes	Absorption	CD
	$\epsilon/10^3 \text{ cm}^{-1} (\log \epsilon)$	$\epsilon/10^3 \text{ cm}^{-1} (\Delta \epsilon)$
$(-)_589\text{-}[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$	21.79 (1.89)	21.88 (-1.64)
	28.57 (1.80)	26.46 (-0.07)
		30.40 (-0.08)
$(+)_589\text{-}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{bpdo})]^{3+}$	20.41 (2.11)	18.90 (+3.25)
	25.97 (1.99)	24.69 (+0.43)
	35.21 (3.96)	27.03 (+0.43)
	40.82 (4.43)	31.65 (+0.20)
	45.15 (4.55)	34.36 (-7.76)
		37.81 (+24.8)
$(-)_589\text{-}[\text{Cr}(\text{en})(\text{bpdo})_2]^{3+} \text{ a)}$		40.90 (-86.3)
		45.05 (+77.7)
	18.80 (2.15)	16.50 (+3.72)
	23.20 (2.06)	17.86 (+3.49)
	35.46 (4.21)	23.36 (+1.99)
	40.00 (4.52)	29.41 (-0.71)
	45.45 (4.73)	34.48 (-46.8)
		37.45 (+13.4)
		40.00 (-81.0)
		43.48 (+67.4)

a) 10^{-2} mol/dm^3 の塩酸中.

位子 (L) を含む種々の $[\text{Cr}(\text{L})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ と $[\text{Cr}(\text{L})(\text{bpdo})_2]^{3+}$ を合成, 光学分割し, 錯体の絶対配置とCDとの関係をさらに調べた. その結果, $(+)_589\text{-}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ と $(-)_589\text{-}[\text{Cr}(\text{en})(\text{bpdo})_2]^{3+}$ のbpdoキレート環は, λ 配座であることが示された. また, $(+)_589\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{R-3,3'-Me}_2\text{bpdo})]^{3+}$ が得られた. 詳細は3章6節で述べるが, このCo(III)錯体のCDスペクトルも, $(+)_589\text{-}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ が $\Delta(1)(1e1)$ であることを示した. 本論文では, $(-)_589\text{-}[\text{Cr}(\text{en})(\text{bpdo})_2]^{3+}$ も $\Delta(11)(1e1_2)$ に帰属した.

以上のように, 図3.1の錯体はいずれも Δ 配置に帰属された. $\Delta\text{-}[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ の第I吸収帯領域のCDは, 主に錯体中のキレート環の配置 (Δ) に起因し, 負のCD帯を示すことがこれまでの研究でよく知られている^{104,141-143)}. 一方, $\Delta(1)\text{-}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ と $\Delta(11)\text{-}[\text{Cr}(\text{en})(\text{bpdo})_2]^{3+}$ のCDには, 配置 (Δ) の他に, bpdoキレート環の不斉な配座 (λ) も寄与しているであろう (2章1節). これら Δ 配置のbpdo錯体が, 第I吸収帯領域で強い正のCD帯を示したことは, 配置よりもbpdoキレート環の配座の不斉が, CDに大きく寄与しているように思われる. しかし, これらの錯体だけからこの寄与を明らかにすることは困難であった. 一方, 紫外領域のCDは, bpdoキレート環の配座を反映しているであろう. ビス(bpdo)錯体とモノ(bpdo)錯体は, 紫外領域できわめてよく似たCDパターンを示している. 一方, これらの錯体と $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ とのCDパターンの類似性は, ほとんど見られなかった.

3・2 2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシドまたはその3,3'-ジメチル誘導体を
含むビス(1,10-フェナントロリン)及びビス(2,2'-ビピリジン)クロ
ム(Ⅲ)錯体の立体選択性

この節では、1,10-フェナントロリン(phen)あるいは2,2'-ビピリジン(bpy)を配位子
(L)とする $[\text{Cr}(\text{L})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ と、対応する3,3'- Me_2bpdo 錯体を新たに合成した。こ
れらの α -ジイミン配位子は平面のキレート環を形成するので、いずれの錯体にもbpdoキ
レート環の配座によって、 $\text{lel}[\Delta(\lambda), \Lambda(\delta)]$ と $\text{ob}[\Delta(\delta), \Lambda(\lambda)]$ の2種の配座ジアス
テレオ異性体が可能である。7員キレート配位子と α -ジイミン配位子を含む混合配位子
錯体は、これまで $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{dabp})]^{3+}$ (dabp =2,2'-ジアミノフェニル)だけが知られ
ていた¹⁹⁷⁾。しかし、このdabp錯体は加水分解しやすく、詳しい立体化学は報告されてい
なかった。

3・2・1 実験

本節の錯体は光に対し不安定であったので、実験はすべて暗室内で行った。

[1] $[\text{Cr}(\text{phen})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ と $[\text{Cr}(\text{phen})_2(\text{rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo})]^{3+}$ の合成

$[\text{CrCl}_2(\text{phen})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ²⁰¹⁾の2g(3.6mmol)と、 $\text{bpdo}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.75g, 3.6mmol)ある
いは $\text{rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo}$ (0.9g, 4.2mmol)を含む希塩酸溶液(pH2, 50cm^3)を、85℃で6
時間加熱した。赤橙色の反応溶液を水(0.5dm^3)で希釈し、短いSP-SephadexC-25カラム
(ϕ 2.7×5cm)に通した。生成物が吸着したイオン交換体をこのカラムから取り出し、別
の長いSP-Sephadexカラム(ϕ 2.7×80cm)の先頭に寄せ、 0.2mol/dm^3 の Na_2SO_4 (pH2、
硫酸)で溶離すると、赤色と橙色の2つのバンドに分離した。カラムから先に溶出した赤
色のバンドは、 $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]^{3+}$ ^{176,202)}であった。橙色の溶出液を集め、
水で約20倍に希釈し、再び短いSP-Sephadexカラム(ϕ 2.7×3cm)に通した。吸着した錯
体を 0.5mol/dm^3 の NaClO_4 水溶液で溶離し、溶出液を室温で放置すると橙色結晶が析出
した。結晶を濾取し、少量の冷水で洗い風乾した。80℃の熱水から再結晶した。

$[\text{Cr}(\text{phen})_2(\text{bpdo})](\text{ClO}_4)_3$: 収量 0.7g (22%)。

元素分析値: C, 45.48; H, 2.59; N, 9.41%。

計算値 : C, 45.43; H, 2.69; N, 9.35%。

$[\text{Cr}(\text{phen})_2(\text{rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo})](\text{ClO}_4)_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 収量 0.6g (17%)。

元素分析値: C, 44.97; H, 2.99; N, 8.97%。

計算値 : C, 44.90; H, 3.35; N, 8.73%。

[2] $[\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ と $[\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo})]^{3+}$ の合成

2.7g(5.3mmol)の $[\text{CrCl}_2(\text{bpy})_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ²⁰³⁾と、 $\text{bpdo}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1.2g, 5.8mmol)
あるいは $\text{rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo}$ (1.3g, 6.0mmol)を用い、前述のphen錯体と同様の方法で目
的錯体を合成し、橙色の過塩素酸塩として単離した。80℃の熱水から再結晶し、少量の冷
水で洗って風乾した。

$[\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{bpdo})](\text{ClO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$: 収量 1.9g (41%)。

元素分析値: C, 41.63; H, 2.71; N, 9.50%。

計算値 : C, 41.47; H, 3.02; N, 9.67%。

$[\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo})](\text{ClO}_4)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 収量 0.9g (18%)。

元素分析値: C, 41.22; H, 3.18; N, 8.73%。

計算値 : C, 41.19; H, 3.67; N, 9.01%。

[3] 錯体の光学分割

本節の錯体は、いずれも 0.15mol/dm^3 の $\text{Na}_2[\text{Sb}_2(\text{d-tart})_2]$ 水溶液を溶離液とする
SP-Sephadexカラムクロマト法(ϕ 2.7×130cm)で、1対の対掌体に完全分割された。カ
ラムクロマトは、3章1節で述べた $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ の光学分割と同様の手順で行った。い
ずれの錯体も、(+)₅₈₉異性体がカラムから先に溶出した。光学活性錯体は過塩素酸塩と
して単離し、熱水から再結晶した。これらは熱水(80℃)中でも光学的に安定であった。

(-)₅₈₉- $[\text{Cr}(\text{phen})_2(\text{bpdo})](\text{ClO}_4)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

元素分析値: C, 42.91; H, 2.85; N, 9.19%。

計算値 : C, 42.85; H, 3.17; N, 8.82%。

(-) $_{589}[\text{Cr}(\text{phen})_2(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

元素分析値: C, 44.84; H, 2.70; N, 8.97%.

計算値: C, 44.90; H, 3.36; N, 8.73%.

(-) $_{589}[\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{bpdo})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

元素分析値: C, 41.28; H, 3.05; N, 9.22%.

計算値: C, 41.47; H, 3.02; N, 9.67%.

(-) $_{589}[\text{Cr}(\text{bpy})_2(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

元素分析値: C, 39.28; H, 3.56; N, 8.74%.

計算値: C, 39.66; H, 3.95; N, 8.67%.

[4] 3,3'-Me₂bpdo錯体とエチレンジアミン四酢酸イオンとの反応

2章2節と同様に, edta^{4-} イオンを用い, $(-)_{589}[\text{Cr}(\text{phen})_2(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})]^{3+}$ と $(-)_{589}[\text{Cr}(\text{bpy})_2(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})]^{3+}$ からフリーの 3,3'-Me₂bpdoを回収した. これら錯体から, 共に $(+)_{589}\text{-3,3'-Me}_2\text{bpdo}$ が得られた.

3・2・2 結果と考察

4種の新錯体, $[\text{Cr}(\text{L})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ と $[\text{Cr}(\text{L})_2(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})]^{3+}$ (L=phen, bpy)は, 対応するジクロロ錯体とジオキソ配位子を水溶液中で加熱して合成した. これら錯体の水溶液は, 光に対して不安定で徐々に加水分解したが, 暗所では安定であった. いずれの錯体も, 可能な配座ジアステレオ異性体, 1e1とob異性体のうち一方だけが生成し, カラムクロマト法で1対の対掌体に分割された. これらの錯体は, 水溶液中で異性化もラセミ化もしなかった.

$(-)_{589}[\text{Cr}(\text{phen})_2(\text{L})]^{3+}$ と $(-)_{589}[\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{L})]^{3+}$ (L=bpdo, 3,3'-Me₂bpdo)の, 吸収とCDスペクトルをそれぞれ図3.2-1と図3.2-2に示した. 表3.2はそのスペクトルデータである. bpdo錯体と 3,3'-Me₂bpdo錯体の吸収スペクトルは, 全波長領域でよく一致した. $[\text{Cr}(\text{phen})_2(\text{L})]^{3+}$ では 20750cm^{-1} , $[\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{L})]^{3+}$ では 20850cm^{-1} に見られる吸収帯を第I吸収帯に帰属した. これらジオキソ錯体の第I吸収帯は, 対応するオ

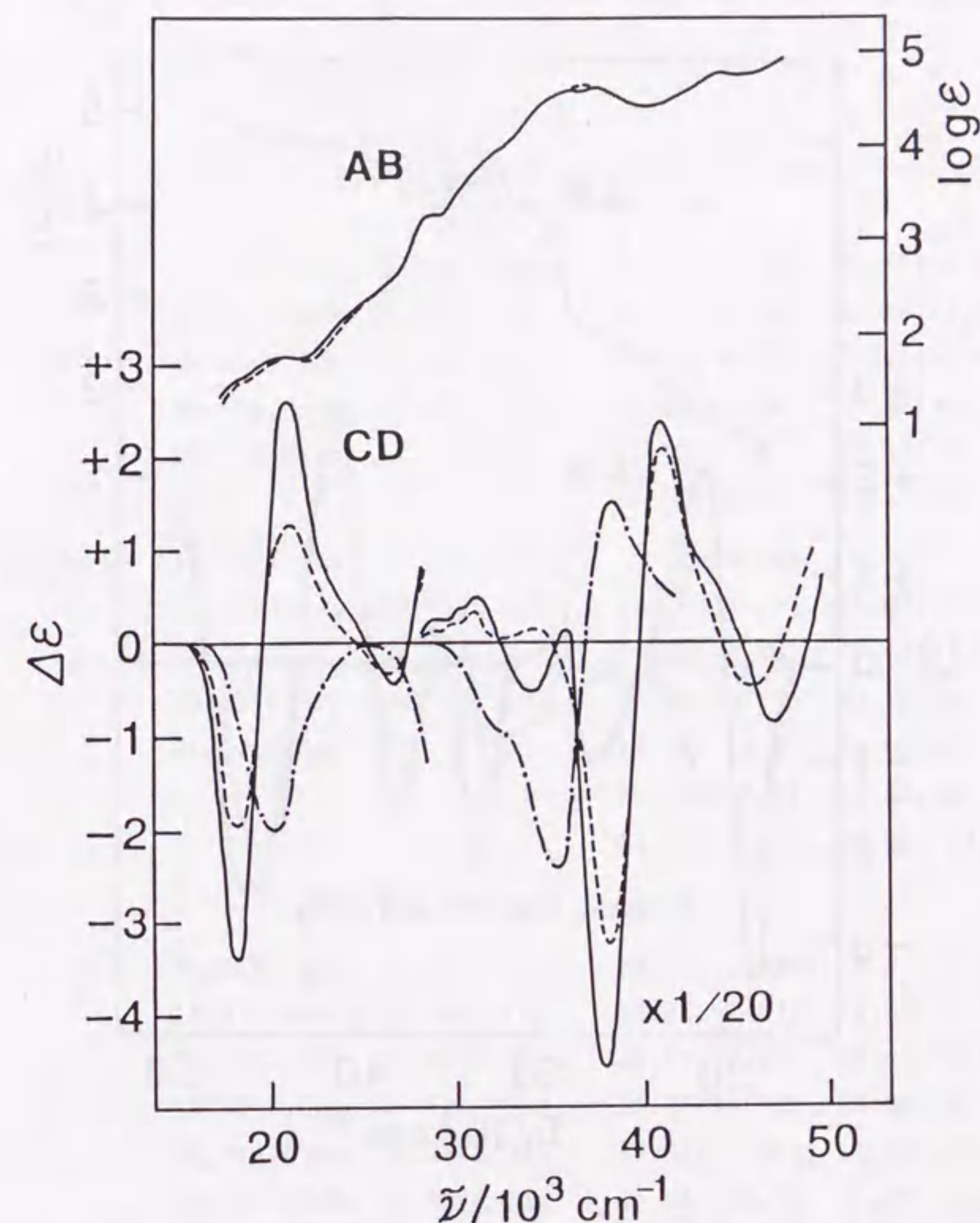


図3.2-1 $(-)_{589}[\text{Cr}(\text{phen})_2(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})]^{3+}$ (——)と $(-)_{589}[\text{Cr}(\text{phen})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ (---)の吸収とCDスペクトル, 及び $\Delta\text{-}[\text{Cr}(\text{ox})(\text{phen})_2]^+$ (— · — · —) 199, 205)のCDスペクトル

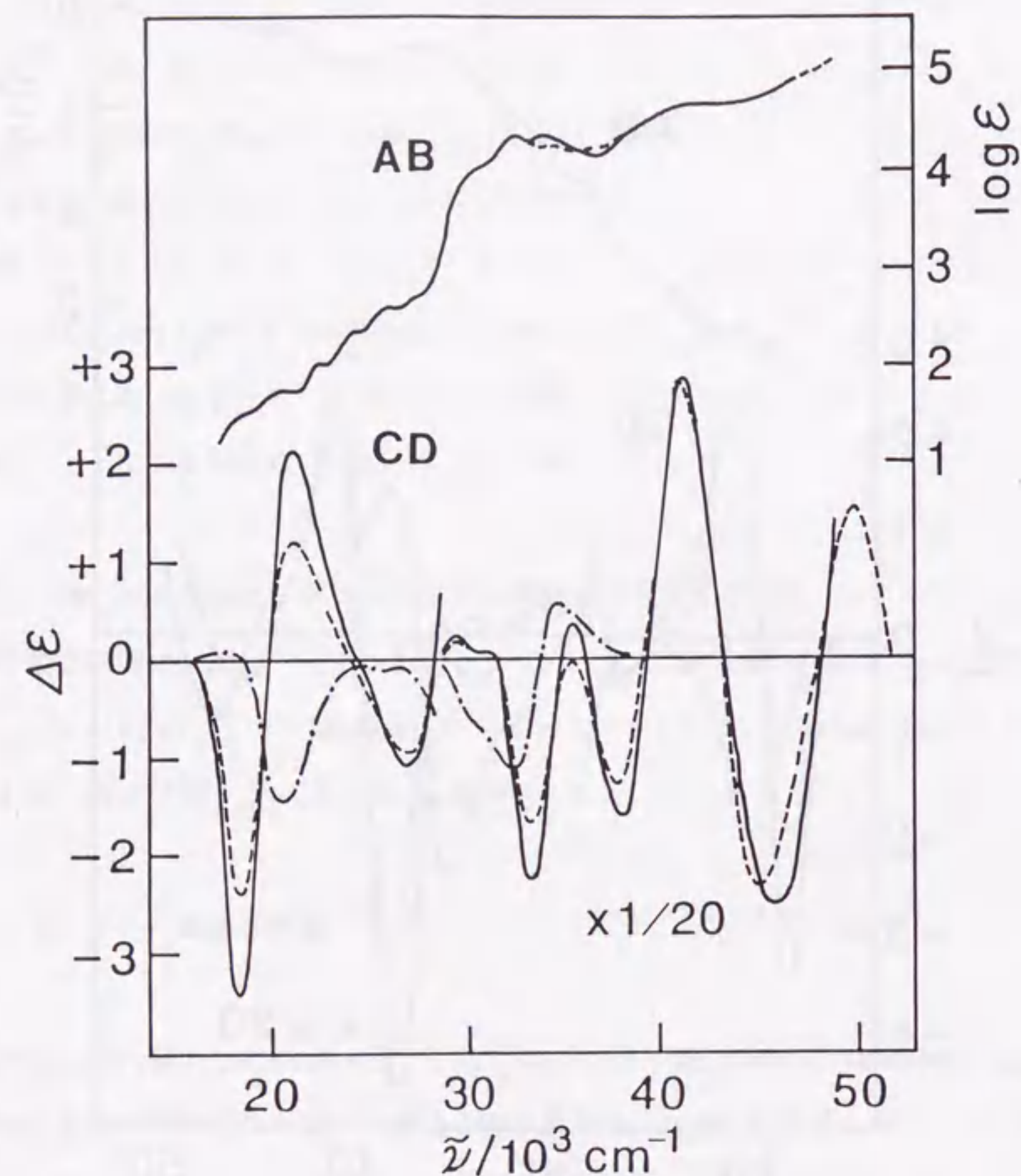


図3.2-2 $(-)_589$ - $[\text{Cr}(\text{bpy})_2(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})]^{3+}$ (——) と
 $(-)_589$ - $[\text{Cr}(\text{bpy})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ (-----) の吸収とCDスペクトル,
 及び Δ - $[\text{Cr}(\text{ox})(\text{bpy})_2]^{+}$ (---) 199, 205) のCDスペクトル

表3.2 $(-)_589$ - $[\text{Cr}(\text{phen or bpy})_2(\text{L})]^{3+}$ の吸収とCDスペクトルデータ (水溶液)

L	Absorption	CD
	$\tilde{\nu}/10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\log \epsilon$)	$\tilde{\nu}/10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta \epsilon$)
Bis(phen) Complex		
bpdo	13.92(1.91), 14.62(1.99),	13.77(-0.013), 14.27(-0.013),
	18.5(1.5)sh, 20.75(1.75),	18.15(-1.94), 21.16(+1.28),
	28.41(3.32), 32.5(4.1)sh,	26.32(-0.34), 28.41(+2.82),
	36.4(4.6)sh, 37.24(4.63),	29.85(+3.96), 30.86(+6.74),
	40.8(4.6)sh, 44.54(4.86)	34.36(+2.57), 38.02(-64.6),
		40.90(+40.2), 42.5 (+17)sh
S-3,3'-Me ₂ bpdo	13.79(1.91), 14.64(1.99),	13.74(-0.014), 14.24(-0.014),
	18.5(1.6)sh, 20.75(1.77),	18.15(-3.44), 21.05(+2.60),
	28.37(3.30), 32.5(4.1)sh,	26.39(-0.43), 28.49(+4.76),
	36.23(4.62), 37.31(4.63),	29.9(+6.7)sh, 30.86(+10.5),
	44.54(4.84)	33.78(-11.6), 35.65(+3.62),
		37.88(-91.5), 40.82(+48.0),
		43.96(+13.6), 46.95(-17.7)
Bis(bpy) Complex		
bpdo	13.89(1.60), 14.62(1.71),	13.77(-0.010), 14.27(-0.014),
	18.9(1.6)sh, 20.88(1.78),	18.28(-2.37), 21.28(+1.22),
	22.32(2.03), 23.92(2.36),	26.67(-0.92), 29.41(+4.40),
	25.50(2.56), 27.1(2.7)sh,	31.25(+1.52), 33.28(-33.9),
	30.3(4.0)sh, 32.26(3.34),	37.88(-25.8), 41.07(+56.7),
	34.3(4.3)sh, 40.98(4.63)	44.84(-45.7), 50.00(+32.2)
S-3,3'-Me ₂ bpdo	13.79(1.54), 14.58(1.63),	13.81(-0.014), 14.21(-0.018),
	18.9(1.6)sh, 20.83(1.76),	18.32(-3.42), 21.14(+2.20),
	22.27(2.02), 23.89(2.36),	26.81(-1.05), 29.33(+4.82),
	25.48(2.57), 27.0(2.7)sh,	31.01(+0.67), 33.17(-45.1),
	30.5(4.0)sh, 32.25(4.33),	35.59(+7.33), 38.10(-31.6),
	33.78(4.34), 41.24(4.63)	41.32(+57.6), 46.03(-50.5)

sh:Shoulder

キサラト錯体²⁰⁴⁾と比べてそれぞれ $450 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 低波数側に見られる。一方、紫外領域では、 α -ジイミンとジオキシドの分子内電子遷移や、それら配位子とCr(III)との間の電荷移動吸収帯が重なり、いずれの錯体も複雑なパターンを示している。

上記の $(-)_589$ 異性体は、いずれも第I吸収帯領域でよく似たCDパターンを示す。また、bpdo錯体と $3,3'$ -Me₂bpdo錯体のCDスペクトルは、全波長領域でよく似ている。このことは、すべての $(-)_589$ 異性体が、ジオキシドの配座を含めて同じ絶対配置であることを示している。図3.2-1と図3.2-2には、これまでに報告されていた $\Delta\text{-[Cr(ox)(phen)}_2\text{]}^+$ と $\Delta\text{-[Cr(ox)(bpy)}_2\text{]}^+$ のCDスペクトル^{199,205)}も、比較のために示した。これらのox錯体は、スピン許容d-d遷移^{181,199,205)}、スピン禁制d-d遷移^{198,205)}、あるいは $\pi^* \leftarrow \pi$ 遷移^{181,199)} の、各領域でのCDパターンから絶対配置が帰属されていた。しかし、ジオキシド錯体と対応するox錯体のCDスペクトルを比べると、どの領域でもCDパターンの類似性は見られなかった。本節のジオキシド錯体は、第I吸収帯領域で強度がよく似た負、正の2つのCD帯を示し、CDパターンから錯体の絶対配置を帰属することは困難であった。一方、紫外領域のCDスペクトルはきわめて複雑なパターンを示す。2章2節で述べたように、phenやbpyのビス、トリス錯体では、約 37000 cm^{-1} (phen錯体) または約 33000 cm^{-1} (bpy錯体) 付近に、励起子型のCDを示すことが知られていた^{104,179-181,199)}。図3.2-2で見られるように、ジオキシドのビス(bpy)錯体はこの領域で $\Delta\text{-[Cr(ox)(bpy)}_2\text{]}^+$ とやや似たCDパターンを示した。

クロム(III)錯体では、スピン禁制d-d遷移 (${}^2T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$, ${}^2E_g \leftarrow {}^4A_{2g}$) のコットン効果が知られていた²⁰⁶⁾。海崎らは種々のCr(III)錯体について、これらスピン禁制帯のCDと絶対配置との関係を調べ、わずかな例外はあるが、トリスキレート錯体の最低波数側のスピン禁制帯のCDは、スピン許容d-d遷移の第I吸収帯 (${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$) 領域でのCDの主成分と同符号であったと述べた^{198,205,207)}。図3.2-3に、 $(-)_589$ ジオキシド錯体のスピン禁制帯の吸収と、CDスペクトルを示す。いずれのジオキシド錯体もCDパターンがよく似ており、最低波数側では負のCD帯が見られた。図3.2-3には、海崎らによって報告された $\Delta\text{-[Cr(ox)(L)}_2\text{]}^+$ (L=phen, bpy) と $\Delta\text{-[Cr(en)}_3\text{]}^{3+}$ の、スピン禁制帯のCDスペクトルも示したが、最低波数側では負のCDを示している²⁰⁵⁾。以上のことから、 $(-)_589$ ジオキシド錯体はいずれも Δ 配置に帰属した。

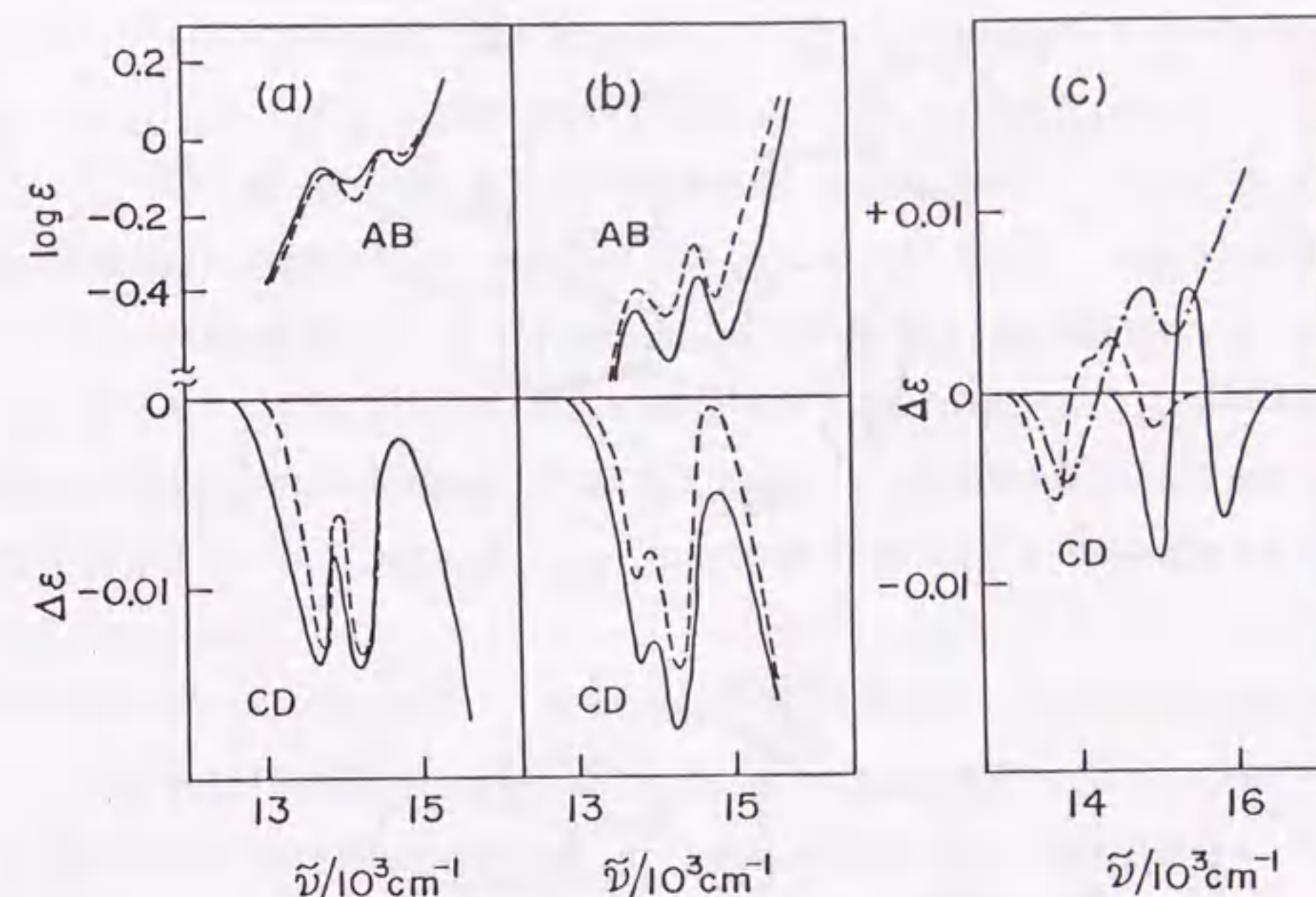


図3.2-3 スピン禁制d-d遷移領域の吸収とCDスペクトル。

- (a) $(-)_589\text{-[Cr(phen)}_2(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo)]}^{3+}$ (——) と $(-)_589\text{-[Cr(phen)}_2(\text{bpdo)]}^{3+}$ (----)
- (b) $(-)_589\text{-[Cr(bpy)}_2(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo)]}^{3+}$ (——) と $(-)_589\text{-[Cr(bpy)}_2(\text{bpdo)]}^{3+}$ (----)
- (c) $\Delta\text{-[Cr(en)}_3\text{]}^{3+}$ (——) ²⁰⁵⁾, $\Delta\text{-[Cr(ox)(phen)}_2\text{]}^+$ (----) ²⁰⁵⁾, $\Delta\text{-[Cr(ox)(bpy)}_2\text{]}^+$ (····) ²⁰⁵⁾

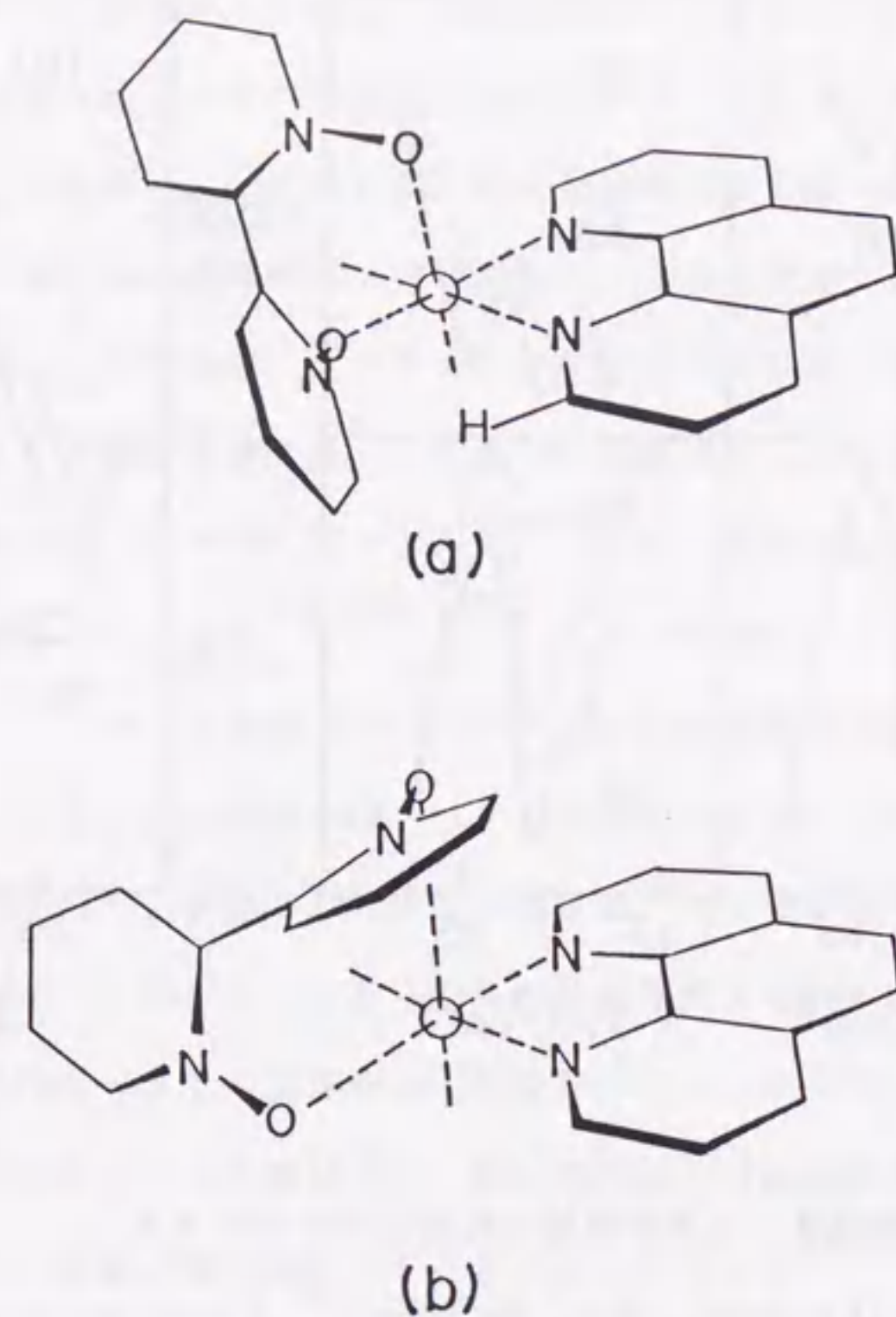


図3.2-4 Δ -[Cr(phen)₂(bpdo)]³⁺の配座ジアステレオ異性体の模式図.

(a) $\Delta(l)(lel)$ 異性体, (b) $\Delta(\delta)(ob)$ 異性体

Δ 配置のジオキシド錯体には, $\Delta(l)(lel)$ と $\Delta(\delta)(ob)$ の2つの異性体が可能である. ジオキシドキレート環の配座を調べるために, $(-)_589$ -[Cr(phen)₂(3,3'-Me₂bpdo)]³⁺と $(-)_589$ -[Cr(bpy)₂(3,3'-Me₂bpdo)]³⁺から3,3'-Me₂bpdoを回収したところ, 共に $(+)_589$ -3,3'-Me₂bpdoが得られた. 2章2節で示したように, $(+)_589$ -3,3'-Me₂bpdoは立体特異的に δ 配座のキレート環を形成する. そこで, これらの3,3'-Me₂bpdo錯体を $\Delta(\delta)$ のob構造に帰属した. $(-)_589$ bpdo錯体は, これら3,3'-Me₂bpdo錯体とよく似たCDスペクトルを示すことから, 同じ絶対配置のob構造と考えられる. $(-)_589$ bpdo錯体と前節の $(+)_589$ -[Cr(en)₂(bpdo)]³⁺は, 約37000cm⁻¹よりも高波数側でほぼ対掌的なCDスペクトルを示した. これは, $(+)_589$ ビス(en)錯体のbpdoキレート環が λ 配座であることを示している.

前節の[Cr(en)₂(bpdo)]³⁺と, 従来の研究^{196, 197)}で得られた[Co(en)₂(dabp)]³⁺は, いずれもlel異性体だけが生成した. 一方, ジオキシド配位子を含むビス(phen)とビス(bpy)錯体は, ob異性体だけが生成した. これは, ob型のキレート環の数が増すにつれて錯体は不安定となる, というこれまでの一般的な傾向とは異なった¹⁰⁶⁾. 図3.2-4は, [Cr(phen)₂(bpdo)]³⁺の $\Delta(l)(lel)$ と $\Delta(\delta)(ob)$ の模式図である. 分子モデルで考察すると, lel構造ではphenの2位(または9位)の水素原子が, ジオキシドの6位(または6'位)の炭素及び水素原子にきわめて接近している. 一方, ob構造では, ジオキシドの2つのピリジン環はphenキレート環とほぼ平行で, キレート環同士の接近は見られず, 生成しやすいように見える. このような立体的相互作用によって, 本節の錯体ではob異性体が特異的に生成したものと思われる.

3・3 2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシドまたはその3,3'-ジメチル誘導体を 含む(アセチルアセトナト)クロム(Ⅲ)錯体の立体選択性、及び異性化 とラセミ化反応

前節までの結果から、混合配位子錯体のbpdoキレート環のスキュー配座は、他の配位子との立体的な相互作用の影響を受けやすいように思われた。本節では、アセチルアセトナトイオン(acac⁻)を配位子とするCr(Ⅲ)錯体、 $[\text{Cr}(\text{acac})_{n-3}(\text{L})_n]^{n+}$ (n=1, 2; L=bpdo, 3,3'-Me₂bpdo)を新たに合成した。acacキレート環は一般に平面と考えられるので²⁰⁸⁻²¹⁰、 $[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{L})]^{+}$ にはジオキシド配位子の配座によって1el[Δ(ι), Δ(δ)]とob[Δ(δ), Δ(ι)]の2種、 $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{L})_2]^{2+}$ には1el₂[Δ(ιι), Δ(δδ)], 1el·ob[Δ(ιδ), Δ(δι)], ob₂[Δ(δδ), Δ(ιι)]の3種の配座ジアステレオ異性体が可能である。本節では、第2章で述べた $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ と $[\text{Cr}(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ 、及びこれまでに知られていた $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ を含め、一連の $[\text{Cr}(\text{acac})_{n-3}(\text{L})_n]^{n+}$ について性質と立体化学を調べた。

3・3・1 実験

[1] $[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{bpdo})]^{+}$ と $[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{rac-3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})]^{+}$ の合成と光学分割
これら錯体は、 $[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{phen})]^{+}$ の合成法²¹¹⁾に準じて得た。4g(11.5mmol)の $[\text{Cr}(\text{acac})_3]^{212)}$ と、bpdo·H₂O(2.4g, 11.6mmol)またはrac-3,3'-Me₂bpdo(2.5g, 11.6mmol)を、4cm³の濃塩酸を含む400cm³の90%エタノールに加え、80℃で2日間反応させた。反応溶液を減圧下で約30cm³に濃縮し、析出した未反応の $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ を濾別した。その濾液を水(500cm³)で希釈し、SP-Sephadexカラム(φ3.8×50cm)に通した。吸着した生成物を0.8mol/dm³のNaCl水溶液で溶離すると、溶出順に紫色、青緑色、緑色の3つのバンドに分離した。緑色バンドにはトリス(bpdoまたは3,3'-Me₂bpdo)錯体、青緑色バンドには $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo}$ または $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})_2]^{2+}$ が含まれていた。最初に溶離された紫色バンドの溶出液を集め、そこへNaClO₄を加えると紫色結晶が析出した。60℃の温水から再結晶し、少量の冷水で洗って風乾した。

$[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{bpdo})]\text{ClO}_4$: 収量 3.4g(54%)。

元素分析値: C, 44.67; H, 4.00; N, 5.26%。

計算値: C, 44.66; H, 4.12; N, 5.21%。

$[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{rac-3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})]\text{ClO}_4$: 収量 1.6g(25%)。

元素分析値: C, 46.69; H, 4.62; N, 4.94%。

計算値: C, 46.69; H, 4.63; N, 4.95%。

bpdo錯体は、DEAE-Sephadex A-25($[\text{Sb}_2(\text{d-tart})_2]^{2-}$ 形)カラムクロマト²¹³⁾で1対の対掌体に分割された。錯体の過塩素酸塩(0.08g)の水溶液をカラム(φ3.8×150cm)に通し、吸着した錯体を水で溶離した。カラムは1つのバンドしか示さなかったが、バンドの先端と後端のフラクションは、それぞれ546nmで正と負の旋光性を示した。これらのフラクションをそれぞれ集め、比旋光度の値が一定になるまでカラムクロマトを繰返し、光学活性錯体を過塩素酸塩として単離した。得られた光学活性錯体は、20℃の水溶液中で $[\alpha]_{546}^{20} = +5750^{\circ}$ と -5780° のモル旋光度を示した。

(+)₅₄₆⁻ $[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{bpdo})]\text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

元素分析値: C, 43.80; H, 3.94; N, 5.07%。

計算値: C, 43.93; H, 4.24; N, 5.12%。

3,3'-Me₂bpdo錯体は、上記の方法やSP-Sephadexカラムクロマト法では分割されなかった。そこで、次に述べるように、光学活性な3,3'-Me₂bpdo配位子を用いてビス(acac)錯体を合成した。

[2] (+)₅₄₆⁻ $[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{R-3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})]^{+}$ の合成

(-)₅₈₉⁻3,3'-Me₂bpdoを用い、ラセミ錯体と同じ方法で合成した。光学活性錯体を過塩素酸塩として単離した。この錯体は、水溶液中で光学的に安定であった。

(+)₅₄₆⁻ $[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{R-3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})]\text{ClO}_4$

元素分析値: C, 46.62; H, 4.60; N, 4.75%。

計算値: C, 46.69; H, 4.63; N, 4.95%。

[3] $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ と $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo})_2]^{2+}$ の合成

ビス(acac)錯体と同様の方法で、錯体を得られた。4g(11.5mmol)の $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ と、 $\text{bpdo} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4.8g, 23.3 mmol) または $\text{rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo}$ (5.2g, 24.0 mmol) を90%エタノール中 (400 cm³, pH2) で2日間加熱した。反応溶液中の $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ を H_2O 過して除き、 H_2O 液のSP-Sephadexカラムクロマト (ϕ 3.8×50cm, 0.8mol/dm³のNaCl水溶液) で2番目に溶離した青緑色バンドから、目的錯体を過塩素酸塩として単離した。約80℃の熱水から再結晶し、冷水で洗って風乾した。

$[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 緑色結晶, 収量2.5g (29%) .

元素分析値 : C, 40.51; H, 2.91; N, 7.24%.

計算値 : C, 40.33; H, 3.39; N, 7.53%.

$[\text{Cr}(\text{acac})(\text{rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 青緑色結晶, 収量2.8g (30%) .

元素分析値 : C, 42.38; H, 4.35; N, 6.80%.

計算値 : C, 42.56; H, 4.31; N, 6.85%.

後に述べるが、 $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ は室温の水溶液中で速やかに異性化した。そのために、配座ジアステレオ異性体は分離されなかった。一方、 $\text{rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体では、次に述べるようなカラムクロマト法で2種の配座ジアステレオ異性体が単離された。

[4] $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo})_2]^{2+}$ の配座ジアステレオ異性体の分離

ラセミ錯体の過塩素酸塩 (0.05g) の水溶液をSP-Sephadexカラム (ϕ 2.2×130cm) に通し、吸着した錯体を0.1mol/dm³のNa₂SO₄水溶液で溶離すると、溶離順に青緑色バンド (異性体I) と緑色バンド (異性体II) に分離した。それぞれの溶出液を分取し、水で約30倍に希釈した後、それぞれ短いSP-Sephadexカラム (ϕ 2.2×3cm) に通した。吸着した錯体を1mol/dm³のNaCl水溶液で溶離し、溶出液にNaClO₄を加えると結晶が析出した。それぞれ温水 (60℃) から再結晶し、冷水で洗って風乾した。

$[\text{Cr}(\text{acac})(\text{3,3'-Me}_2\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (異性体I) : 青緑色結晶.

元素分析値 : C, 42.53; H, 4.46; N, 6.77%.

計算値 : C, 42.56; H, 4.31; N, 6.85%.

$[\text{Cr}(\text{acac})(\text{3,3'-Me}_2\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (異性体II) : 緑色結晶

元素分析値 : C, 43.50; H, 3.90; N, 6.77%.

計算値 : C, 43.51; H, 4.16; N, 7.00%.

このカラムクロマトの溶離曲線から求められた両異性体の生成比は、ほぼ1:1であった。異性体IIの結晶は、異性体Iと比べて水にやや難溶であった。これら異性体の光学分割をカラムクロマト法で試みたが、光学活性体は得られなかった。

[5] $(-)_589-[\text{Cr}(\text{acac})(\text{R-3,3'-Me}_2\text{bpdo})_2]^{2+}$ の合成

ラセミ錯体と同様の方法で、 $(-)_589-3,3'-\text{Me}_2\text{bpdo}$ を用いてモノ(acac)錯体を合成し、緑色の過塩素酸塩として単離した。この結晶のカラムクロマトでは、異性体Iに対応するバンドは見られなかった。得られた錯体の吸収スペクトルは異性体IIと一致した。この錯体は589nmで負の旋光性を示し、水溶液中で光学的に安定であった。

$(-)_589-[\text{Cr}(\text{acac})(\text{R-3,3'-Me}_2\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

元素分析値 : C, 43.48; H, 3.96; N, 6.81%.

計算値 : C, 43.51; H, 4.16; N, 7.00%.

[6] $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の光学分割

ラセミの $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1g, 1.3mmol) を70℃の水 (50 cm³) に溶かし、そこへ $\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{d-tart})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.9g, 1.3mmol) を加えた。この溶液を攪拌しながら氷冷すると、 KClO_4 の白色沈殿が生じた。これを H_2O 別し、 H_2O 液に150 cm³ のメタノールを加えて冷蔵庫内に放置すると、緑色結晶が析出した。結晶を H_2O 取し、80%メタノールで十分に洗い、次にメタノールで洗って風乾した。このジアステレオ塩の水溶液は589nmで負の旋光性を示したが、室温で速やかに活性を失った。収量: 1.1g.

$(-)_589-[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2][\text{Sb}_2(\text{d-tart})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

元素分析値 : C, 33.63; H, 2.98; N, 4.58%.

計算値 : C, 33.84; H, 3.36; N, 4.78%.

ジアステレオ塩を少量の冷水にすばやく溶かし、攪拌しながらNaClO₄を加えた。析出した緑色結晶を H_2O 取し、冷水で洗い、次にエタノールで洗って風乾した。得られた結晶の水溶液は590nmで負の旋光性を示したが、室温で速やかに活性を失った。

(-) $_{589}^{-}[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

元素分析値: C, 40.41; H, 2.94; N, 7.36%.

計算値: C, 40.33; H, 3.39; N, 7.53%.

[7] $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の異性化とラセミ化の反応速度の測定

ラセミ及び光学活性な $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の水溶液は、吸収スペクトルが室温で速やかに変化した。1章4節の方法で、620nmでの吸光度の変化を測定した。錯体は過塩素酸塩をそのまま用いた。測定溶液の錯体濃度と温度は、 $1.8 \sim 2.8 \text{ mmol/dm}^3$ と $10.0 \sim 35.0^\circ\text{C}$ ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) とした。これらの条件では、吸光度の変化は1次反応速度則に従った。この変化から、異性化反応速度定数 (k_{obs}^i) が求められた。

(-) $_{589}^{-}[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は、水溶液中で徐々に活性を失った。濃度は $1.4 \sim 2.5 \text{ mmol/dm}^3$ 、温度は $17.2 \sim 35.0^\circ\text{C}$ とし、589nmでの旋光度の変化を測定した。錯体の旋光度は、溶解した直後には速やかに、引き続いて徐々に減少した。後に述べるが、前のステップは異性化とラセミ化による旋光度の変化であり、後のステップはラセミ化による変化であった。2章1節の $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ と同様に、後のステップの旋光度の変化からラセミ化反応速度定数 (k_{obs}^r) が求められた。

3・3・2 結果と考察

[1] 錯体の合成と性質

4種の新錯体、 $[\text{Cr}(\text{acac})_{3-n}(\text{L})_n]^{n+}$ ($n=1, 2$; $\text{L}=\text{bpdo}$, $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$) は、ジオキシド配位子(L)と $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ を、塩酸性 (pH2) の90%エタノール中で加熱反応させて得られた。反応溶液には一連の $[\text{Cr}(\text{acac})_{3-n}(\text{L})_n]^{n+}$ ($n=0 \sim 3$) が含まれていたが、カラムクロマト法で目的錯体を分離し、それぞれ過塩素酸塩として単離した。いずれの錯体も中性や酸性水溶液中では安定であったが、塩基性水溶液中では速やかに加水分解した。

いずれの $[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{L})]^+$ も、可能な1elとob異性体のうちどちらか一方だけが生成した。bpdo錯体は、水を溶離液とするDEAE-Sephadex A-25 ($[\text{Sb}_2(\text{d-tart})_2]^{2-}$ 形) カ

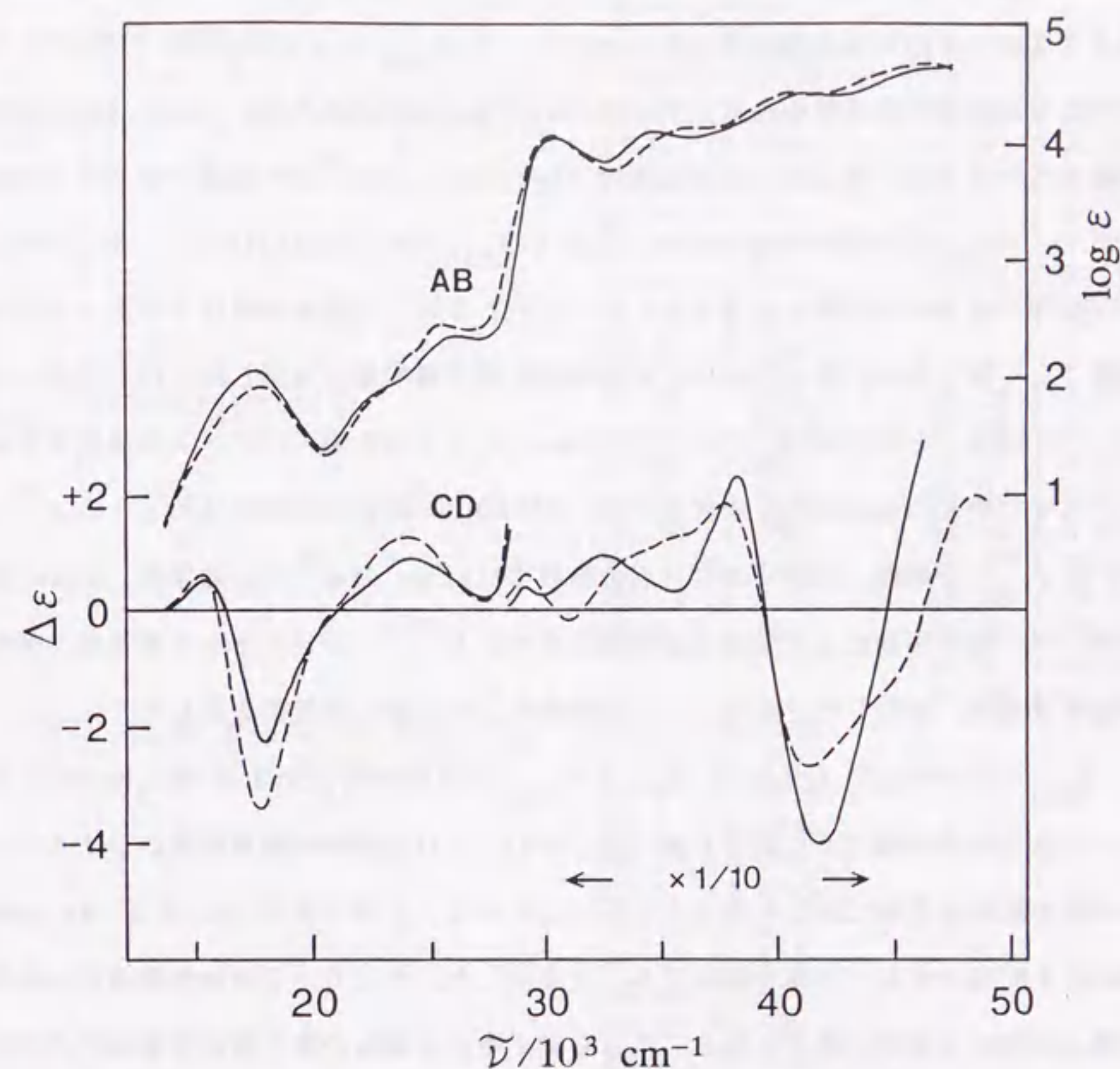


図3.3-1 $(+)_{546}^{-}[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{R-3,3'-Me}_2\text{bpdo})]^+$ (——) と $(+)_{546}^{-}[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{bpdo})]^+$ (----) の吸収とCDスペクトル

ラムクロマトで1対の対掌体に分割された。一方、 $[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo})]^+$ はカラムクロマト法では分割されなかった。(-) $_{589}\text{-3,3'-Me}_2\text{bpdo}$ (R配置)を用いて対応する光学活性錯体を合成した。R-3,3'-Me₂bpdo錯体とrac-3,3'-Me₂bpdo錯体の吸収スペクトルは一致した。光学活性な $[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{L})]^+$ は水溶液中でラセミ化しなかった。(+) $_{546}\text{-}[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{bpdo})]^+$ と(+) $_{546}\text{-}[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{R-3,3'-Me}_2\text{bpdo})]^+$ の吸収とCDスペクトルを図3.3-1に示した(表3.3-1)。両錯体の吸収スペクトルは全波長領域でよく似ており、約17500cm⁻¹の吸収帯を第I吸収帯に帰属した。両ジオキシド錯体は、26000cm⁻¹と30300cm⁻¹付近で $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ とよく似たパターンの吸収帯を示した。これまでの $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ の研究では、26000cm⁻¹付近の吸収帯はacac⁻の $\pi^* \leftarrow \pi$ あるいは $\pi^* \leftarrow n$ 遷移、30300cm⁻¹付近の吸収帯はacac⁻の $\pi^* \leftarrow \pi$ 遷移と、acac⁻からCr(III)への電荷移動による吸収帯と帰属されている²¹⁴⁾。両ジオキシド錯体は、紫外領域の高波数側で、配位したジオキシドに特徴的な3つの強い吸収帯を示した。

(+) $_{546}\text{-}[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{bpdo})]^+$ と、(+) $_{546}\text{-}[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{R-3,3'-Me}_2\text{bpdo})]^+$ のCDパターンは全波長領域でよく似ており(図3.3-1)。これら錯体の絶対配置がジオキシドキレート環の配座を含めて同じであることを示している。2章2節で、R-3,3'-Me₂bpdoは特異的にλ配座のキレート環を形成することを示した。そこで、このbpdo錯体のbpdoキレート環も同様にλ配座と考えられる。これらジオキシド錯体の第I吸収帯領域でのCDは、これまでの研究で報告された $\Delta\text{-}[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ ^{210, 215)}、 $\Delta\text{-}[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{en})]^+$ ¹⁹⁹⁾、及び $\Delta\text{-}[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{tn})]^+$ (tn=1,3-プロパンジアミン)²¹⁶⁾と似ており、これらのジオキシド錯体もΔ配置と思われる。これらのことから、(+) $_{546}\text{-}[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{bpdo})]^+$ と(+) $_{546}\text{-}[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{R-3,3'-Me}_2\text{bpdo})]^+$ の絶対配置をΔ(1)(1el)に帰属した。これらのジオキシド錯体は、35000cm⁻¹よりも高波数側の紫外領域で、ジオキシド配位子の吸収帯に対応した強いCD帯を示した。この領域でのCDパターンは、3章2節でΛ(λ)に帰属された(+) $_{589}\text{-}[\text{Cr}(\text{phenまたはbpy})_2(\text{L})]^{3+}$ (L=bpdo, 3,3'-Me₂bpdo)と似ている。また、3章1節で述べた(+) $_{589}\text{-}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ とも似ている。このことは、(+) $_{589}$ ビス(en)錯体のbpdoキレート環も、λ配座であることを示唆した。先に述べた既知のacac錯体(Δ配置)は、いずれも30000~35000cm⁻¹で低波数側から負、正の特徴的なCDを示し、これまでの研究^{199, 215, 216)}でacacキレートによる励起子型のCDと帰属され

表3.3-1 吸収とCDスペクトルデータ(水溶液)

Complexes	Absorption	CD
	$\epsilon/10^3 \text{ cm}^{-1} (\log \epsilon)$	$\epsilon/10^3 \text{ cm}^{-1} (\Delta \epsilon)$
(+) $_{546}\text{-}[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{R-3,3'-Me}_2\text{bpdo})]^+$	17.53 (2.03)	15.50 (+0.52)
	23.0 (1.9)sh	17.86 (-2.30)
	25.6 (2.3)sh	24.57 (+0.87)
	26.18 (2.33)	28.99 (+4.37)
	30.33 (4.03)	32.47 (+9.98)
	34.54 (4.08)	38.46 (+23.7)
	40.90 (4.39)	42.02 (-39.9)
	46.0 (4.6)sh	
(+) $_{546}\text{-}[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{bpdo})]^+$	17.67 (1.91)	15.24 (+0.59)
	23.0 (1.9)sh	17.78 (-3.43)
	25.38 (2.43)	23.92 (+1.27)
	29.8 (4.0)sh	29.24 (+6.09)
	30.30 (4.03)	31.06 (-1.96)
	37.0 (4.1)sh	35.3 (+12)sh
	40.73 (4.40)	37.88 (+18.5)
	45.87 (4.60)	41.32 (-26.9)
1el·ob- $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{R-3,3'-Me}_2\text{bpdo})]^{2+}$ (S-3,3'-Me ₂ bpdo) ²⁺	16.5 (1.7)sh	44.0 (-16)sh
	17.39 (1.71)	48.31 (+20.0)
	22.8 (1.8)sh	
	24.3 (2.0)sh	
	25.25 (2.05)	
	29.5 (3.6)sh	
	30.03 (3.63)	
	30.40 (3.63)	
(-) $_{589}\text{-}1\text{el}_2\text{-}[\text{Cr}(\text{acac})(\text{R-3,3'-Me}_2\text{bpdo})_2]^{2+}$	34.60 (4.24)	
	40.82 (4.53)	
	45.5 (4.7)sh	
	16.18 (1.87)	15.85 (+2.08)
	17.0 (1.8)sh	18.25 (-0.35)
	22.42 (1.91)	21.69 (+0.67)
	25.8 (2.0)sh	28.25 (-0.35)
	29.9 (3.6)sh	30.40 (+6.05)
(-) $_{589}\text{-}[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ a)	30.40 (3.65)	34.72 (-20.3)
	30.77 (3.65)	39.22 (-33.6)
	34.72 (4.19)	41.5 (-15)sh
	40.82 (4.55)	47.06 (+88.8)
	45.45 (4.74)	
	16.34 (1.82)	16.76 (+2.25)
	17.24 (1.81)	17.92 (+2.43)
	22.73 (1.91)	23.15 (-0.41)
	24.0 (2.0)sh	29.5 (-5.5)sh
	25.32 (2.07)	30.77 (-8.34)
	30.40 (3.71)	37.0 (-26)sh
	35.84 (4.24)	38.76 (-35.7)
	40.65 (4.58)	42.74 (+58.0)
	45.87 (4.75)	

a)異性化反応が平衡に達した後に測定。CD強度は、ラセミ化速度定数を用いて、各波長毎に溶解した直後の値に補正した。sh: Shoulder.

ていた。しかし本節のジオキシド錯体は、そのような特徴的なCDを示さなかった。

$[\text{Cr}(\text{acac})(\text{rac-3,3'}\text{-Me}_2\text{bpdo})_2]^{2+}$ には、 $1el_2$ 、 $1el\cdot ob$ 、 ob_2 の3種の配座ジアステレオ異性体が可能であるが、ほぼ等量の2種の異性体(IとII)がカラムクロマト法で分離された。これらの異性体は水溶液中で異性化しなかった。一方、 $\text{R-3,3'}\text{-Me}_2\text{bpdo}$ を用いて得られた $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{R-3,3'}\text{-Me}_2\text{bpdo})_2]^{2+}$ は、1つの異性体のみ生成していた。これは、 $\Delta(11)(1el_2)$ あるいは $\Lambda(11)(ob_2)$ のどちらかである。分子モデルを用いて考察すると、 ob_2 構造は $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ キレート環同士が非常に接近し、きわめて生成しにくいと思われるが、一方 $1el_2$ 構造ではそのような組み合わせは見られなかった。そこで、 $\text{R-3,3'}\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体を $\Delta(11)(1el_2)$ に帰属した。 $\text{R-3,3'}\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体はラセミ化しなかった。 $\text{rac-3,3'}\text{-Me}_2\text{bpdo}$ の異性体IIの吸収スペクトルは、 $\text{R-3,3'}\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体の吸収スペクトルと一致した。以上の結果から、 $\text{rac-3,3'}\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体の異性体IIは同じ絶対配置の配位子を含む $1el_2$ 構造、異性体IはRとS配置の配位子を含む $1el\cdot ob$ 構造に帰属した。異性体Iの吸収スペクトルと、異性体IIに相当する $\text{R-3,3'}\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体の吸収とCDスペクトルを図3.3-2に示した(表3.3-1)。光学活性な異性体Iは得られなかった。異性体Iでは 17390cm^{-1} (16500cm^{-1} に肩)、異性体IIでは 16180cm^{-1} (17000cm^{-1} に肩)の吸収帯を第I吸収帯に帰属した。異性体I($1el\cdot ob$)に比べて、異性体II($1el_2$)の第I吸収帯はやや幅が狭い。 $1el_3\text{-}[\text{Cr}(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ (2章2節)と、文献で示された $[\text{Cr}(\text{acac})_3]^{2+}$ の第I吸収帯の吸収極大位置から、Cr(III)に対する配位子場の強さ、 $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ ($10Dq=16230\text{cm}^{-1}$)と acac^- ($10Dq=17830\text{cm}^{-1}$)が求められた。この値から、 $[\text{Cr}(\text{acac})(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})_2]^{2+}$ の第I吸収帯には、山寺則²¹⁷⁾によって 16630cm^{-1} と 17030cm^{-1} に分裂成分が予測された。これは、実測のスペクトルで見られた第I吸収帯の分裂と似ている。

一連の $[\text{Cr}(\text{acac})_{3-n}(\text{R-3,3'}\text{-Me}_2\text{bpdo})_n]^{n+}$ ($n=0\sim3$)の、吸収とCDスペクトルを図3.3-3で比較した。第I吸収帯は、錯体に含まれる $\text{R-3,3'}\text{-Me}_2\text{bpdo}$ の数が増すにつれて低波数側へシフトした。一方、 23000cm^{-1} よりも高波数領域では、両配位子の数にほぼ比例して吸収スペクトルのパターンと強度が変化している。 $(-)_589\text{-}[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ はこれまでの研究で Δ 配置に帰属されており²¹⁰⁾、 $[\text{Cr}(\text{R-3,3'}\text{-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ は2章2節で $\Delta(111)(1el_3)$ に帰属した。一連の錯体の第I吸収帯領域でのCDパターンは、配位子

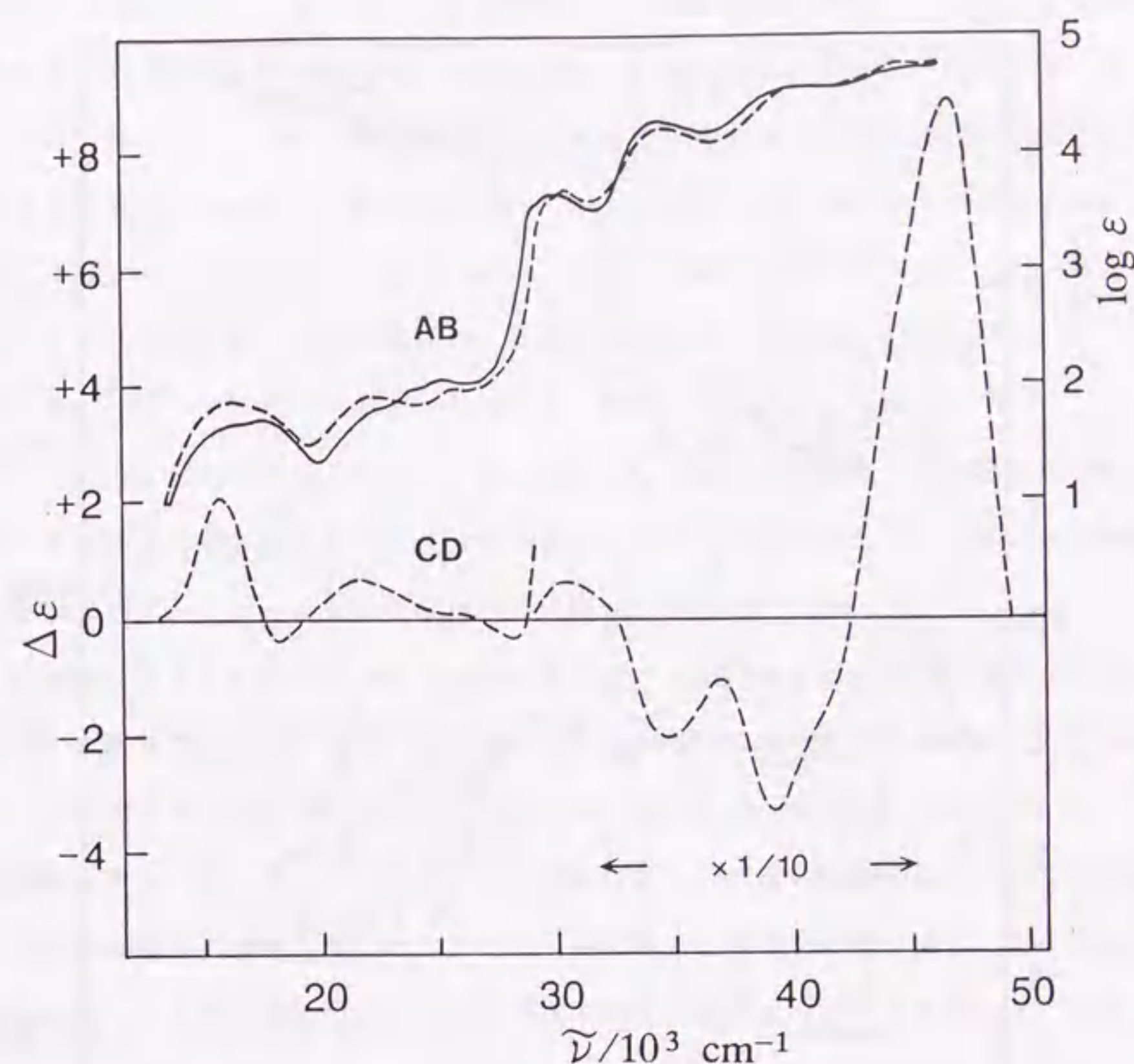


図3.3-2 $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{R-3,3'}\text{-Me}_2\text{bpdo})(\text{S-3,3'}\text{-Me}_2\text{bpdo})]^{2+}$ (異性体I)の吸収スペクトル(——)と $(-)_589\text{-}[\text{Cr}(\text{acac})(\text{R-3,3'}\text{-Me}_2\text{bpdo})_2]^{2+}$ (異性体II)の吸収とCDスペクトル(-----)

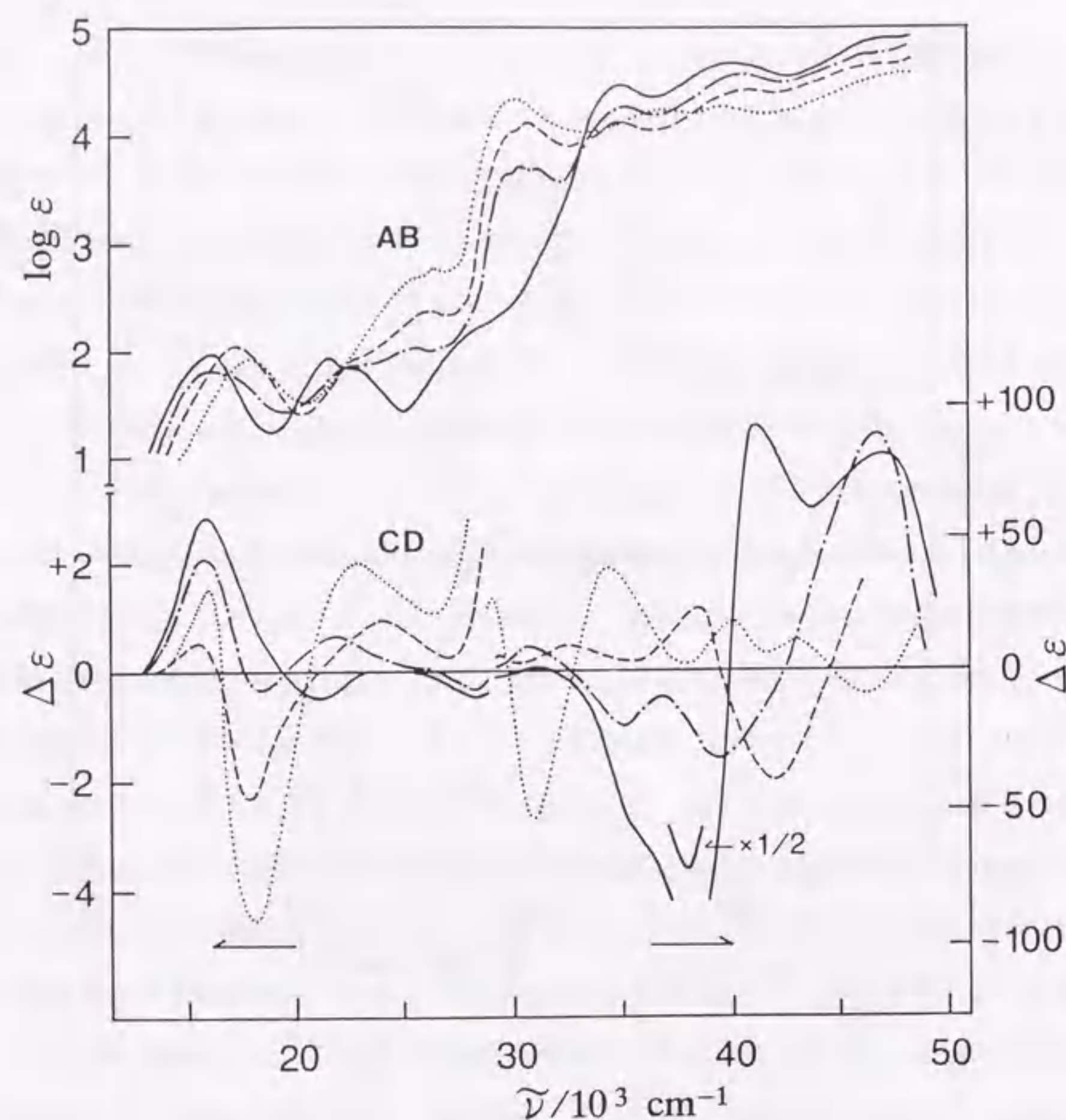


図3.3-3 Δ -[Cr(acac)_{3-n}(R-3,3'-Me₂bpdo)_n]ⁿ⁺の吸収とCDスペクトル(水溶液)

- (-)589-[Cr(R-3,3'-Me₂bpdo)₃]³⁺ (—),
 (-)589-[Cr(acac)(R-3,3'-Me₂bpdo)₂]²⁺ (- · - · -),
 (+)546-[Cr(acac)₂(R-3,3'-Me₂bpdo)]⁺ (---),
 (-)589-[Cr(acac)₃] (エタノール溶液) (·····) 210)

の数にほぼ比例して変化しており、いずれの錯体も同じ絶対配置であることを示している。このことも、モノ(R-3,3'-Me₂bpdo)とビス(R-3,3'-Me₂bpdo)錯体が、先に帰属したように、それぞれ $\Delta(l)(lel)$ と $\Delta(l)(lel_2)$ であることを示した。第I吸収帯領域でのCDを比べると、 Δ -[Cr(acac)₃]の負のCD帯は、acac⁻をR-3,3'-Me₂bpdoで置換するにつれて強度が減少し、[Cr(R-3,3'-Me₂bpdo)₃]³⁺は正のCD帯だけを示している。このような7員キレート環の数とCDとの関係は、従来の研究でも[Co(en)_x(tn)_y(tmd)_z]³⁺ (x+y+z=3)¹⁴⁸⁾について述べられていた(2章1節)。

[Cr(acac)(bpdo)₂]²⁺にもlel₂、lel·ob、ob₂の配座ジアステレオ異性体が可能であるが、それらは分離されなかった。この錯体は、[Sb₂(d-tart)₂]²⁻を用いた分別結晶法で分割された。ラセミまたは光学活性な[Cr(acac)(bpdo)₂](C₁₀H₄)₂·H₂Oの結晶を水に溶解すると、図3.3-4のように吸収スペクトルが等吸収点を伴って速やかに変化した。この水溶液のカラムクロマトを行ったが、加水分解生成物は見られなかった。吸収スペクトルの変化を、先に示したlel₂-及びlel·ob-[Cr(acac)(3,3'-Me₂bpdo)₂]²⁺の吸収スペクトル(図3.3-5)と比較した。水に溶解した直後のbpdo錯体のスペクトルは、3,3'-Me₂bpdo錯体の異性体II(lel₂)とよく似ており、変化が平衡に達した後の溶液は、異性体II(lel₂)と異性体I(lel·ob)とのほぼ中間的な吸収スペクトルを示した。このようなスペクトルの類似性から、[Cr(acac)(bpdo)₂]²⁺は水溶液中でlel₂からlel·ob構造に変化しており、平衡状態の水溶液にはlel₂とlel·ob異性体がほぼ等量含まれているように思われる。図3.3-6は、 Δ -[Cr(acac)(bpdo)₂]²⁺のlel₂とlel·ob構造の模式図である。分子モデルを用いて考察すると、lel₂構造にもlel·ob構造にもキレート環同士の極端な混み合いが見られず、両構造の安定性は似ているように思われる。先に述べたように、[Cr(acac)(rac-3,3'-Me₂bpdo)₂]²⁺ではほぼ等量のlel₂とlel·ob異性体が生成した。[Cr(acac)(bpdo)₂](C₁₀H₄)₂·H₂Oの水溶液を乾固して得られた結晶を水に溶かすと、再び吸収スペクトルの変化が見られ、この錯体の異性化が可逆的であることを示した。以上のことから、[Cr(acac)(bpdo)₂](C₁₀H₄)₂·H₂Oは主にlel₂構造で結晶化するが、水に溶かすとbpdoキレート環の配座が反転(δ↔λ)し、可逆的にlel·ob構造に異性化して平衡に達していると結論した。両異性体の平衡定数は1に近い値であろうと推測されるが、異性体は分離されなかったので、正確な平衡定数を求めることはできな

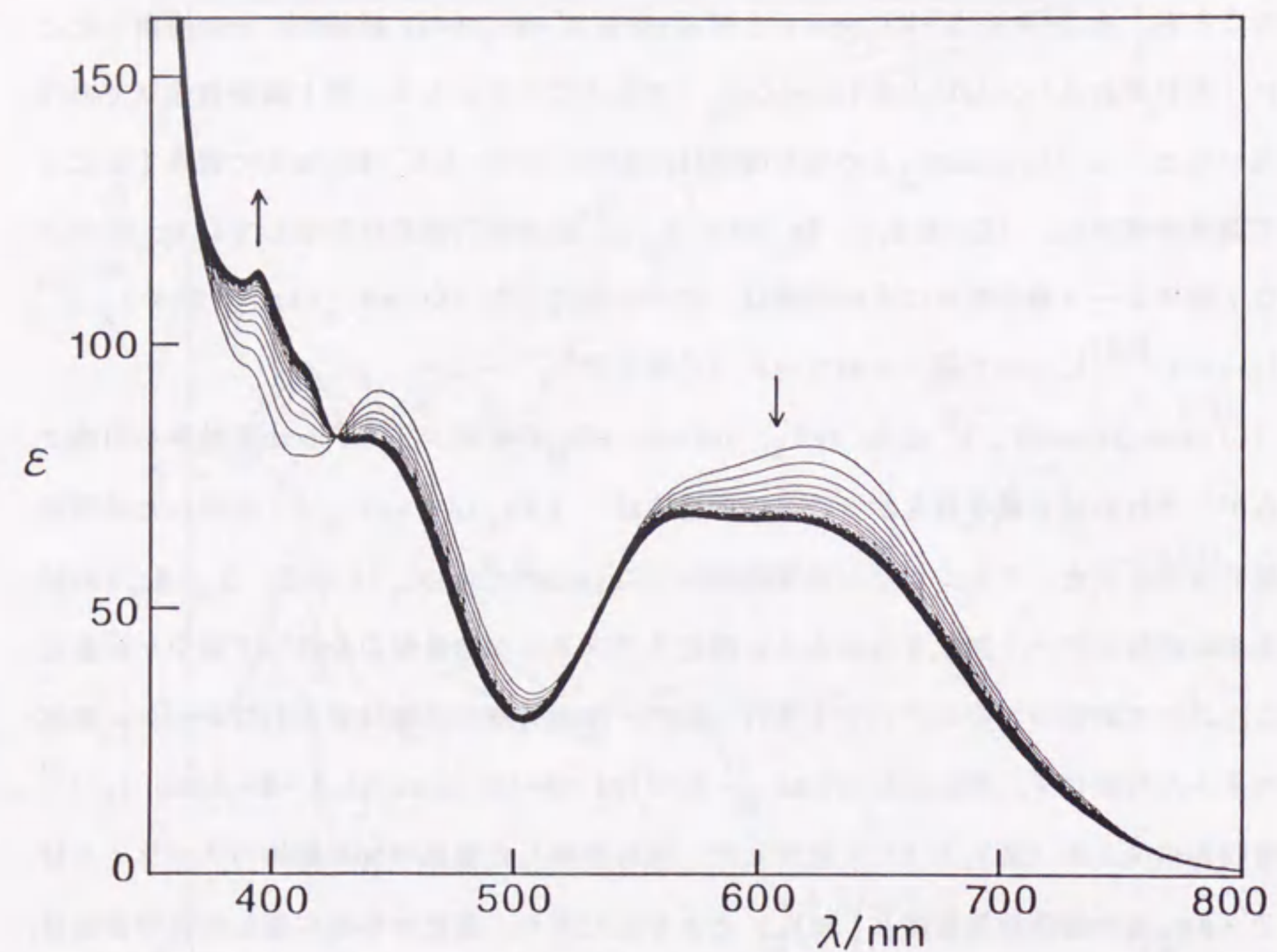


図3.3-4 $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2](\text{C}_{10}\text{H}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の可視吸収スペクトル
の変化 (18.0°C, 水溶液). 溶解後 2~80分, 2分間隔.

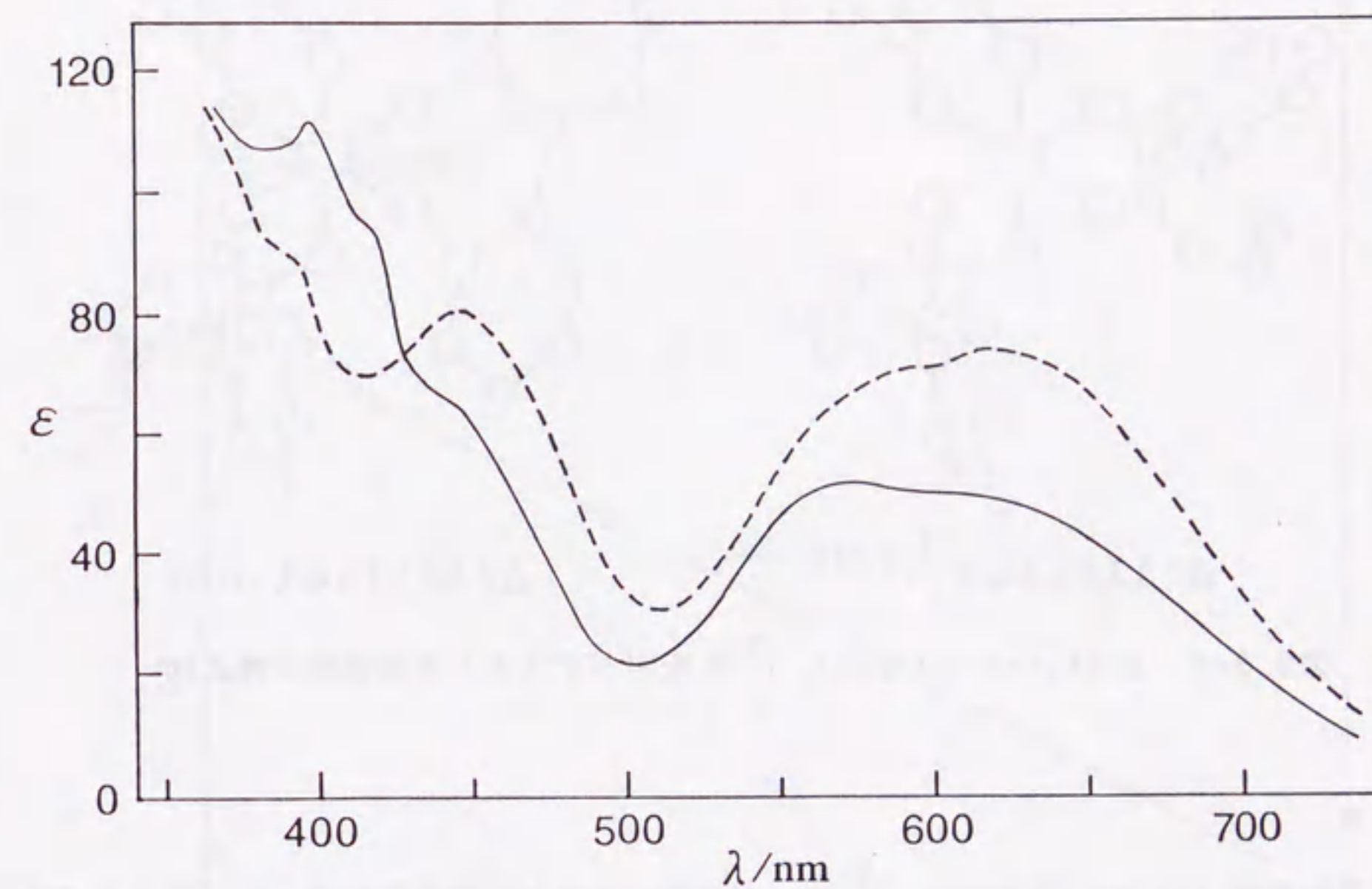


図3.3-5 $[\text{Cr}(\text{acac})(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})_2]^{2+}$ の 1e1-ob 異性体 (——) と
1e1-2 異性体 (-----) の可視吸収スペクトル

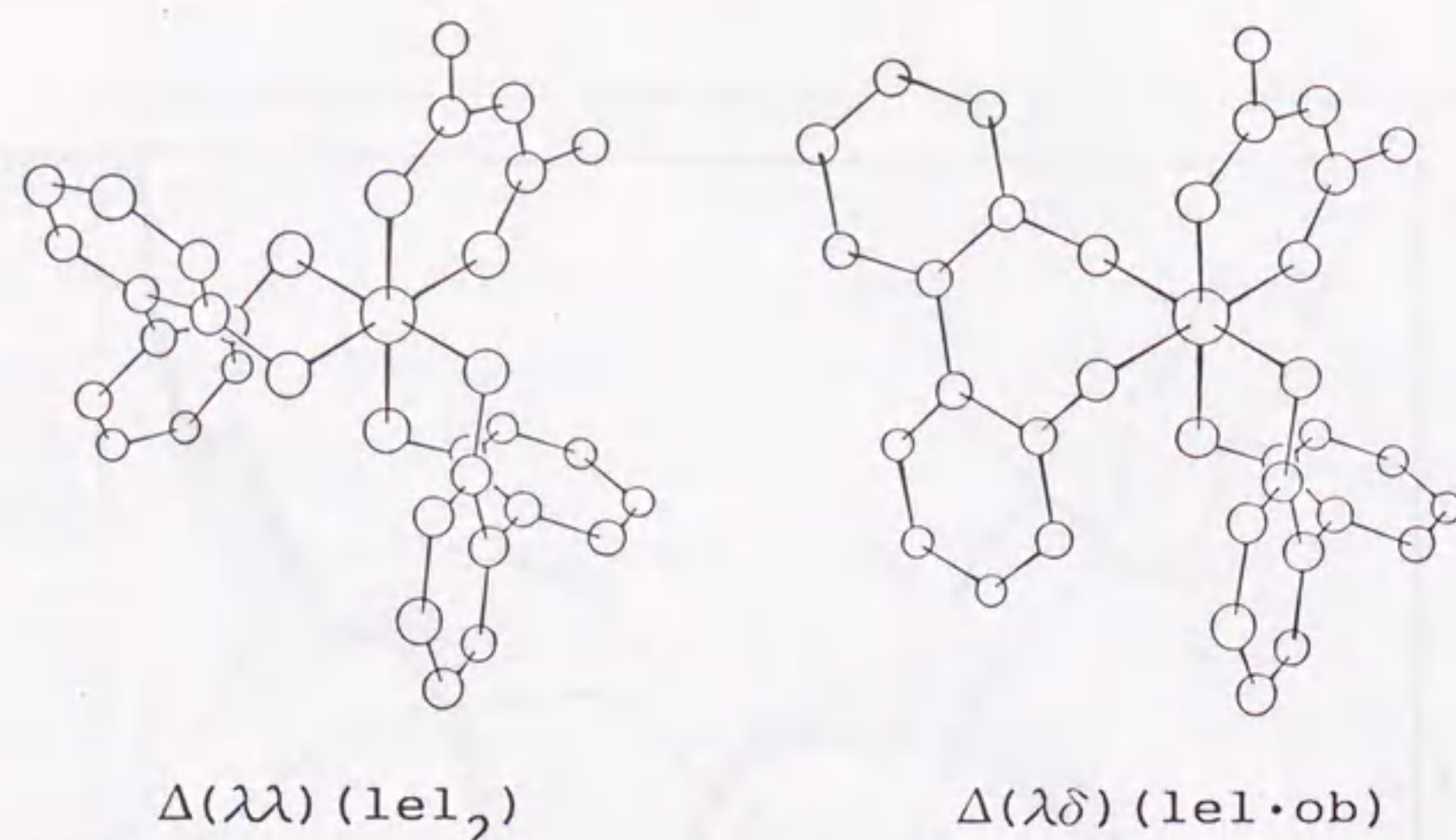


図3.3-6 Δ -[Cr(acac)(bpdo)₂]²⁺の配座ジアステレオ異性体の模式図

かった。

光学活性な [Cr(acac)(bpdo)₂]²⁺は、水溶液中で徐々に旋光性を失った。図3.3-7は (-)₅₈₉異性体の旋光度の変化である。錯体を溶解した直後は速やかに（ステップA）、その後（ステップB）はゆっくりと旋光度が減少した。ステップAでは、旋光度の減少に伴って吸収スペクトルの変化が見られたが、一方、ステップBでは吸収スペクトルは変化しなかった。図3.3-8は、可視領域での (-)₅₈₉-[Cr(acac)(bpdo)₂]²⁺のCDスペクトルの変化である。CDスペクトルも2つのステップで変化し、溶解した直後では等CD点を伴う速いCDパターンの変化が見られるのに対し（図3.3-8のA）、次のステップではCD強度だけが徐々に減少した（図3.3-8のB）。これらのことから、ステップAは異性化 ($lel_2 \rightleftharpoons lel \cdot ob$) とラセミ化 ($\Delta \rightleftharpoons \Lambda$) によるCDの変化であり、ステップBはラセミ化 ($\Delta \rightleftharpoons \Lambda$) だけによる変化と考えられる。

図3.3-9は、水に溶存状態での (-)₅₈₉-[Cr(acac)(bpdo)₂]²⁺の吸収とCDスペクトルである。吸収スペクトルは少なくとも10~50℃の温度範囲では一致し、異性体分布の温度依存性は観測されなかった。CDスペクトルは、後述のラセミ化速度定数を用いて、各波長毎に水に溶解した直後の強度に補正して示した。(-)₅₈₉-[Cr(acac)(bpdo)₂]²⁺は第I吸収帯領域で正のCD帯を示している。Δ-[Cr(acac)(R-3,3'-Me₂bpdo)₂]²⁺も正のCD帯

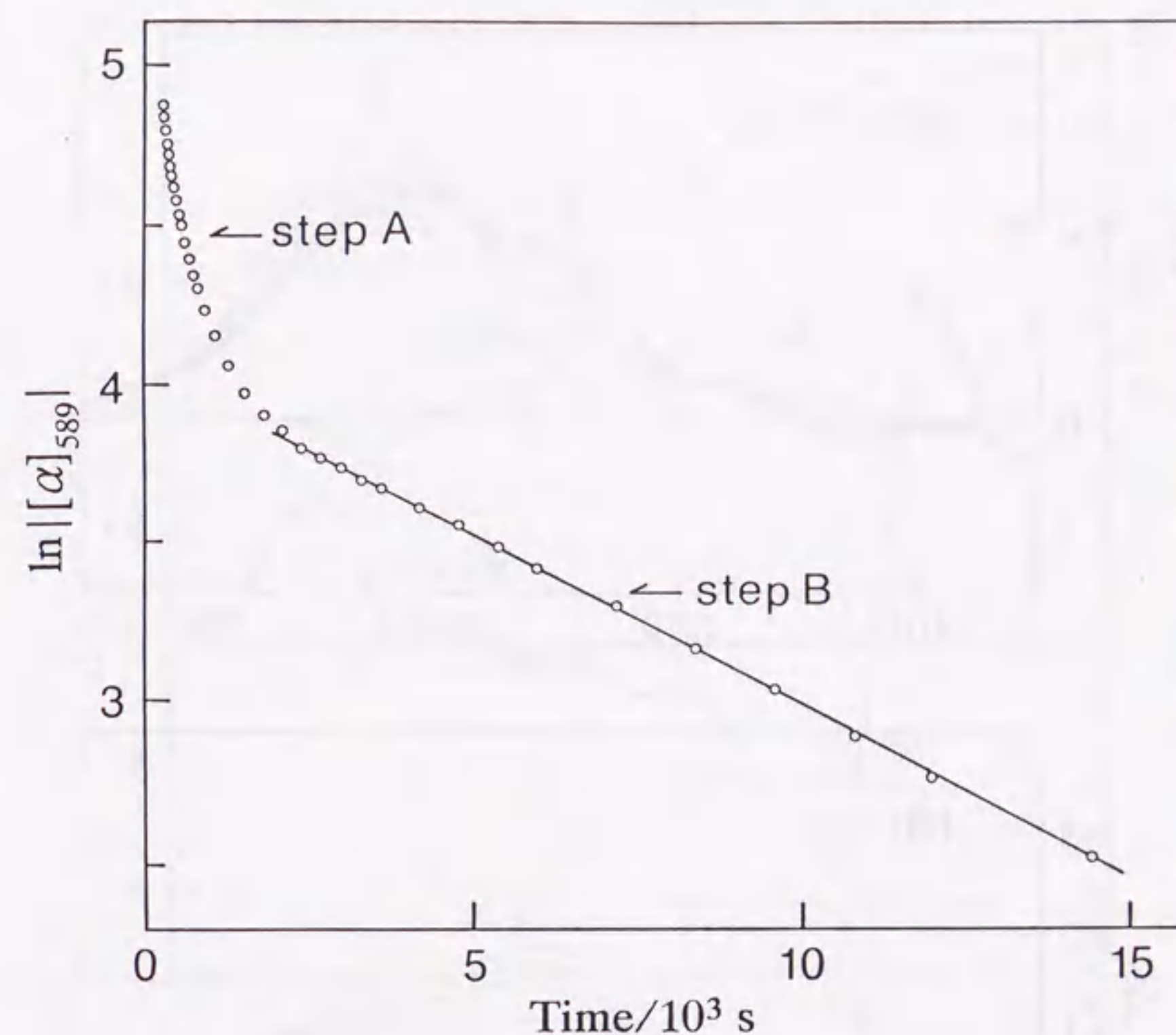


図3.3-7 (-)₅₈₉-[Cr(acac)(bpdo)₂](C₁₀H₄)₂·H₂Oの旋光度の変化 (589nm, 22.0℃, 水溶液)。錯体の濃度 = 2.55 mmol/dm³, l = 0.1.

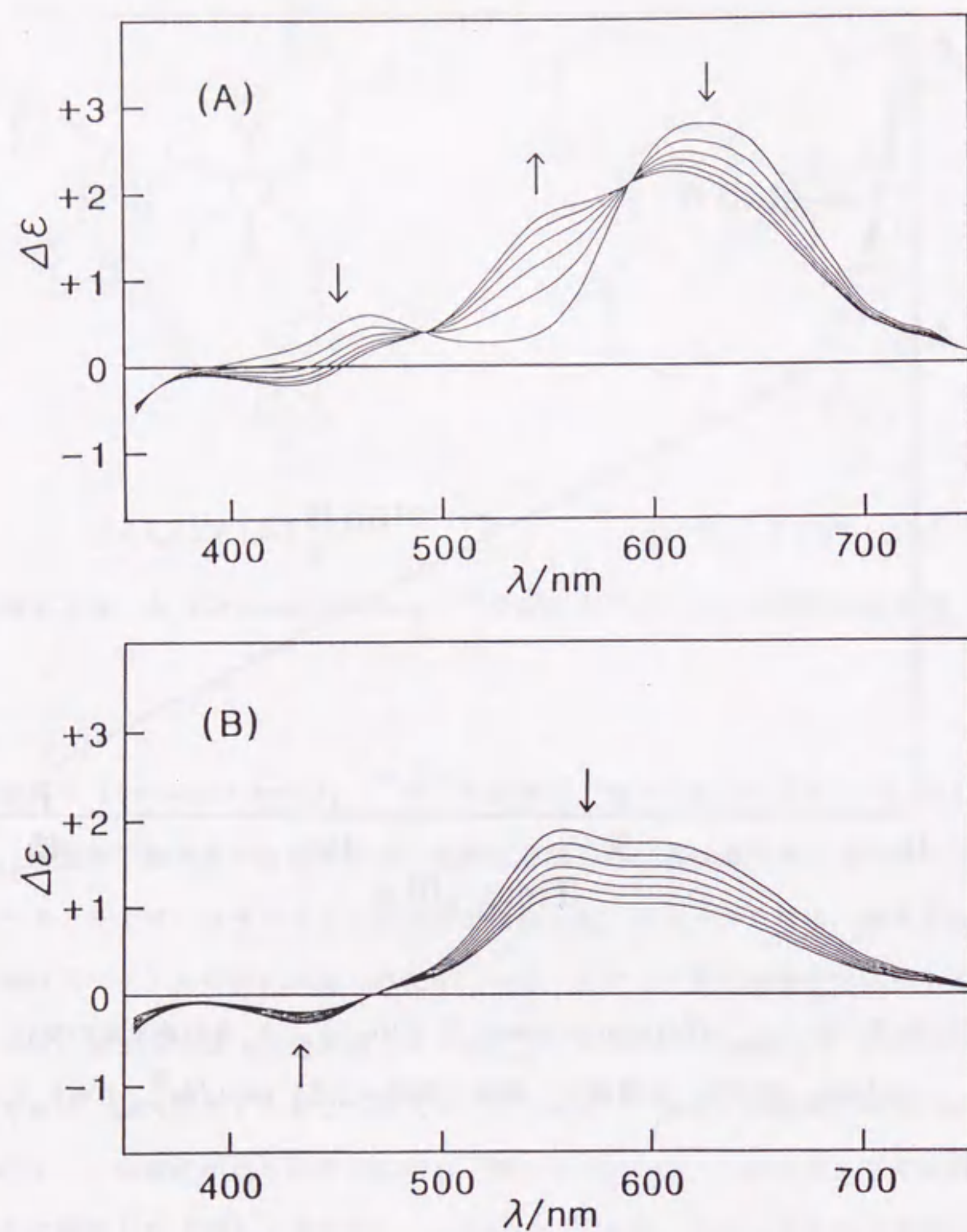


図3.3-8 $(-)_589\text{-[Cr(acac)(bpdo)}_2\text{] (C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ の可視領域での CD スペクトルの変化 (18.0°C, 水溶液). 反応時間 (分): (A): 2, 4, 6, 8, 10, 12; (B): 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180.

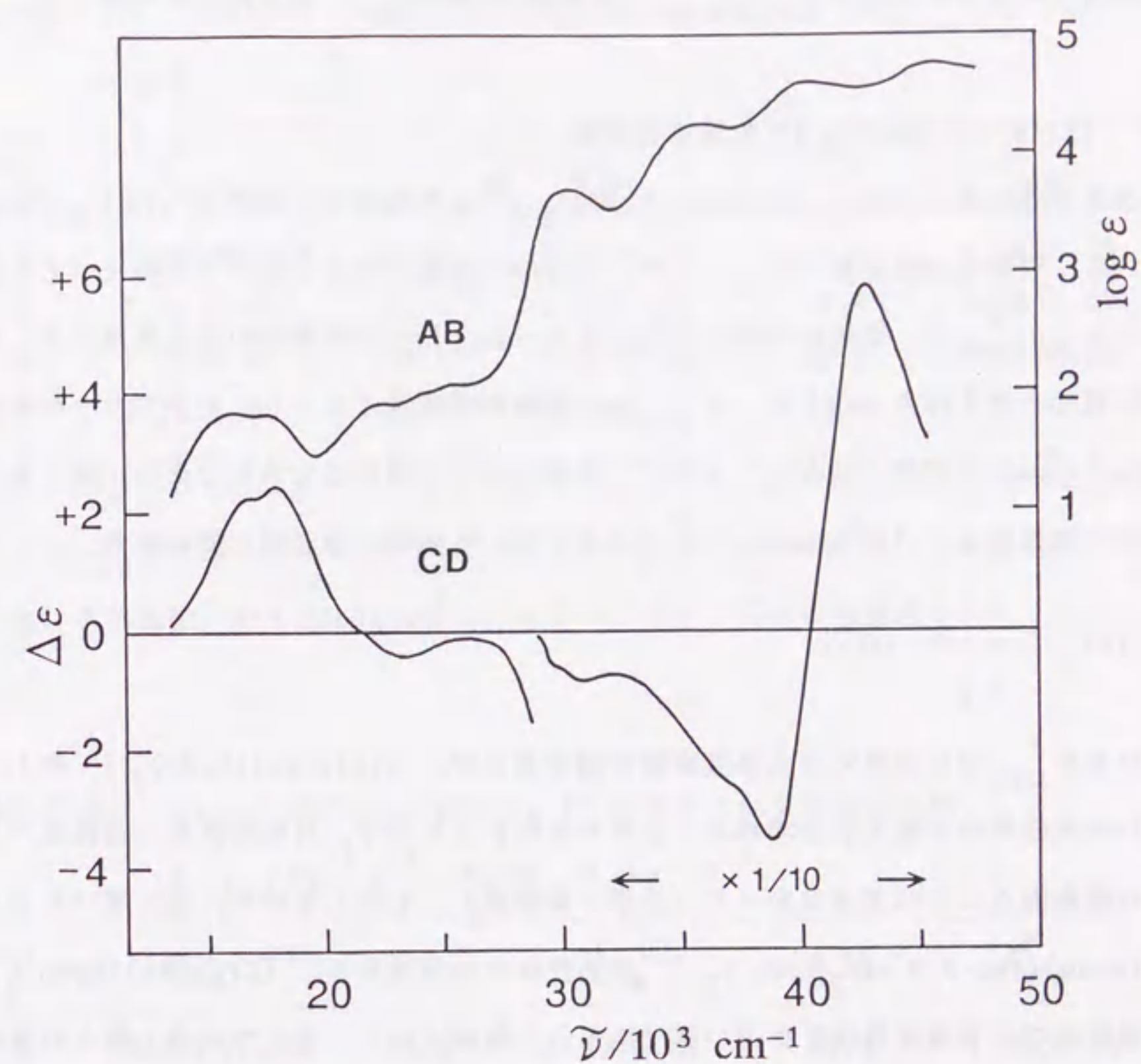
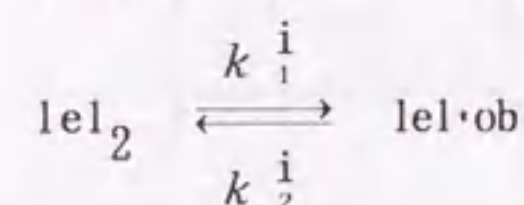


図3.3-9 $(-)_589\text{-[Cr(acac)(bpdo)}_2\text{]}^{2+}$ の吸収と CD スペクトル (水溶液). スペクトルは異性化が平衡に達した後に測定し, CD はラセミ化速度定数を用いて, 各波長ごとに溶解した直後の強度に補正した.

が主成分であったことから, $(-)_589\text{-[Cr(acac)(bpdo)}_2\text{]}^{2+}$ も Δ 配置に帰属した.

[2] $[\text{Cr(acac)(bpdo)}_2]^{2+}$ の異性化反応

これまで述べたように, $[\text{Cr(acac)(bpdo)}_2]^{2+}$ は水溶液中で異性化 ($1el_2 \rightleftharpoons 1el\cdot ob$) していた. 異性化速度定数 (k_{obs}^i) を, 620nmでの吸光度の変化から求めた (表3.3-2). 観測された k_{obs}^i は, 錯体の濃度に依存しなかった. 光学活性錯体の異性化速度は, 実験誤差範囲でラセミ体と一致した. k_{obs}^i は, 溶液中の水素イオン (H^+) やフリーの配位子 ($bpdo$, $llacac$) の濃度に依存しておらず, 異性化が分子内反応であることを示唆した. この錯体の異性化も, $[\text{Cr(bpdo)}_3]^{3+}$ (2章1節) と同様に可逆的と思われる.



得られた k_{obs}^i は正逆反応の各速度定数の和であるが, $[\text{Cr(acac)(bpdo)}_2]^{2+}$ の $1el_2$ と $1el\cdot ob$ 異性体の平衡定数を求めることができなかったので, 異性化反応の活性化パラメータの値を得ることはできなかった (2章1節参照). しかしながら, 先に述べたように $[\text{Cr(acac)(rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo)}_2]^{2+}$ の異性体の生成比から, $[\text{Cr(acac)(bpdo)}_2]^{2+}$ の水溶液中での平衡定数は1に近い値であろうと推測された. そこで2章1節と同様に, $[\text{Cr(acac)(bpdo)}_2]^{2+}$ の異性化反応についても, k_{obs}^i から見かけの活性化パラメータの値を求めてみた.

$$\Delta H^\ddagger = (75.3 \pm 0.6) \text{ kJ/mol}, \Delta S^\ddagger = (-37.2 \pm 1.9) \text{ J/K/mol}$$

$$\Delta G^\ddagger = (86.4 \pm 1.1) \text{ kJ/mol} (25.0^\circ\text{C})$$

これらの値は, 平衡定数を1と仮定した時の正逆反応の各速度定数から得られた値とそれぞれよく似ていた. また, $[\text{Cr(bpdo)}_3]^{3+}$ の異性化 ($1el_2\cdot ob \rightleftharpoons 1el_3$) について求められた見かけの活性化パラメータの値 (2章1節) と, それぞれきわめてよく似ている.

[3] $[\text{Cr(acac)(bpdo)}_2]^{2+}$ のラセミ化反応

水溶液中での $[\text{Cr(acac)(bpdo)}_2]^{2+}$ のラセミ化反応速度定数 (k_{obs}^r) を, 図3.3-7

表3.3-2 $rac\text{-}[\text{Cr(acac)(bpdo)}_2]^{2+}$ の異性化反応速度定数 ($k_{\text{obs}}^i/10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 水溶液, $I=0.1$)

t/°C	k_{obs}^i	t/°C	k_{obs}^i	t/°C	k_{obs}^i
10.0	0.863±0.010	22.0	3.31±0.02	25.0	4.54±0.03
15.0	1.51±0.01	22.0 ^{b)}	3.31±0.02	27.4	5.64±0.07
15.8	1.69±0.01	22.0 ^{c)}	3.30±0.03	30.0	7.57±0.09
18.0 ^{a)}	2.14±0.02	22.0 ^{d)}	3.30±0.03	34.6	12.2 ±0.2
20.0	2.66±0.03	22.1 ^{a)}	3.31±0.02	35.0	12.5 ±0.3

a) $(-)_589$ 異性体. b) 0.1 mol/dm³ の塩酸中. c) 0.05 mol/dm³ のフリーの bpdo を含む水溶液中. d) 0.02 mol/dm³ のアセチルアセトンを含む水溶液中.

表3.3-3 $(-)_589\text{-}[\text{Cr(acac)(bpdo)}_2]^{2+}$ のラセミ化反応速度定数 ($k_{\text{obs}}^r/10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 水溶液, $I=0.1$)

t/°C	k_{obs}^r	t/°C	k_{obs}^r	t/°C	k_{obs}^r
17.2	0.621±0.006	28.2	2.20±0.01	35.0	4.76±0.03
22.0	1.08±0.01	28.4 ^{b)}	2.22±0.01	40.0	7.89±0.08
25.0	1.51±0.02	28.4 ^{c)}	2.21±0.02	45.0	13.1 ±0.1
28.1 ^{a)}	2.20±0.02	30.0	2.64±0.02		

a) 0.1 mol/dm³ の塩酸中. b) 0.05 mol/dm³ のフリーの bpdo を含む水溶液中. c) 0.02 mol/dm³ のアセチルアセトンを含む水溶液中.

に示したステップBでの旋光度の変化から求めた(表3.3-3), 得られた $k_{\text{obs}}^{\text{r}}$ は, 錯体の濃度に依存していなかった. この錯体のラセミ化速度も, 溶液中の水素イオンやフリーの配位子(bpdo, llacac)の濃度に影響されず, 分子内反応であることを示唆した. 反応の活性化パラメータは, $k_{\text{obs}}^{\text{r}}$ から次のように求められた.

$$\Delta H^{\ddagger} = (82.4 \pm 1.2) \text{ kJ/mol}, \Delta S^{\ddagger} = (-41.7 \pm 3.9) \text{ J/K/mol}$$

$$\Delta G^{\ddagger} = (94.8 \pm 2.4) \text{ kJ/mol} \quad (25.0^{\circ}\text{C})$$

$[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の活性化パラメータの値は, 2章1節の $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ のラセミ化で得られた値とそれぞれよく似ている. このことから, 両錯体が似た機構でラセミ化していることが示唆される. 2章1節では, $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ はtwist機構でラセミ化していると考えた. 分子モデルを用いて考察すると, $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ が偽3回軸の回りでtwistしても大きな立体障害は見られなかった.

3・4 オキサラトまたはマロナトイオンを含むビス(2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド)クロム(III)錯体の異性化とラセミ化反応

前節の $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ は, 水溶液中で1el₂から1el·ob構造に異性化し, そしてラセミ化($\Delta \rightleftharpoons \Lambda$)した. 一方, 類似のビス(bpdo)錯体である $[\text{Cr}(\text{en})(\text{bpdo})_2]^{3+}$ は, 同じ条件で異性化もラセミ化もしなかった(3章1節). これら2つの錯体には, 配位子の電荷, 配位原子の種類, 錯体内の立体的な環境など, 種々の違いが見られる. このような違いが, bpdo錯体の反応性にどのような影響を及ぼすのか興味深い. この節では, オキサラト(ox^{2-})またはマロナト(mal^{2-})イオンを配位子(L)とする $[\text{Cr}(\text{L})(\text{bpdo})_2]^{+}$ を新たに合成し, 立体化学や反応性を比較した. 本節の両ビス(bpdo)錯体では, 配位原子の種類や配位子の電荷は同じである.

3・4・1 実験

[1] $[\text{CrCl}_2(\text{bpdo})_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の合成

錯体は, $[\text{CrCl}_2(\text{bpdo})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}^{(4)}$ に準じて得られた. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.7g, 10mmol)のエタノール溶液(50cm³)に, 粉末状のbpdo $\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4.2g, 20mmol)を加え, 攪拌しながら70°Cで1時間加熱すると, ピンク色結晶が析出した. 反応混合物を減圧下で濃縮乾固し, そこへ100cm³のエタノールを加えて50°Cで1時間攪拌した後, 結晶を濾取し, 50%のエタノール, 次にアセトンで洗って風乾した. 収量: 3.8g (65%).

元素分析値: C, 41.00; H, 3.65; N, 9.46%.

計算値: C, 40.80; H, 3.77; N, 9.52%.

[2] $[\text{Cr}(\text{ox})(\text{bpdo})_2]^{+}$ と $[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpdo})_2]^{+}$ の合成

$[\text{CrCl}_2(\text{bpdo})_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の5.9g (10mmol)を200cm³の水に加え, 60°Cで3時間攪拌すると, $[\text{Cr}(\text{bpdo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ の緑色溶液が得られた. そこへシュウ酸ナトリウム(2.0g, 15mmol)またはマロン酸ナトリウム(2.0g, 14mmol)を加え, 再び60°Cで3時間加熱した. 反応溶液を水で約5倍に希釈し, SP-Sephadex C-25カラム(ϕ 3.5×50cm)

に通した。吸着した生成物を 0.8 mol/dm^3 の NaCl 水溶液で溶離すると、2つのバンドに分離した。遅く溶離した緑色バンドは、未反応の $[\text{Cr}(\text{bpdo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ であった。先に溶離した暗緑色バンドの溶出液を集め、 1.2 g (10 mmol) の NaClO_4 を加えると、暗緑色結晶が析出した。濾取した結晶は、少量の冷水、次にエタノールで洗って風乾した。いずれも約 70°C の水から再結晶した。

$[\text{Cr}(\text{ox})(\text{bpdo})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 暗緑色針状晶, 収量 1.3 g (21%) .

元素分析値 : C, 41.97; H, 2.81; N, 8.66%.

計算値 : C, 41.69; H, 2.86; N, 8.84%.

$[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpdo})_2]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 暗緑色立方体状晶, 収量 2.1 g (32%) .

元素分析値 : C, 41.70; H, 3.19; N, 8.33%.

計算値 : C, 41.49; H, 3.33; N, 8.41%.

後に述べるが、これらの錯体は水溶液中で速やかに異性化したので、配座ジアステレオ異性体はいずれも分離されなかった。

[3] $[\text{Cr}(\text{ox})(\text{bpdo})_2]^{+}$ と $[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpdo})_2]^{+}$ の光学分割

両錯体とも、 $[\text{Sb}_2(\text{d-tart})_2]^{2-}$ を用いた分別結晶法で分割された。Dowex 1x8陰イオン交換樹脂 (10 g , Cl⁻形) と 2 g の ox 錯体 (3.2 mmol)、あるいは mal 錯体 (3.0 mmol) の過塩素酸塩を 50 cm^3 の水に加えて攪拌し、錯体を塩化物に換えた。樹脂を濾別し、濾液に $\text{Ag}_2[\text{Sb}_2(\text{d-tart})_2]$ (ox 錯体 : 1.6 mmol ; mal 錯体 : 1.5 mmol) を加えて30分間攪拌した後、析出した塩化銀を濾別した。濾液を減圧下、 50°C で約 20 cm^3 に濃縮した。 ox 錯体では、この濃縮液を冷蔵庫内で1日冷却し、析出した暗緑色のジアステレオ塩を濾取した。 mal 錯体では、濃縮液に 60 cm^3 のエタノールを加え、氷浴中で10分間冷却し、析出した緑色のジアステレオ塩を素早く濾取した。得られた結晶は80%エタノール、次にエタノールで洗いデシケータ (P_4O_{10}) で乾燥した。両ジアステレオ塩の水溶液は、 589 nm で正の旋光性を示したが、室温では徐々に活性を失った。

(+) $_{589} - [\text{Cr}(\text{ox})(\text{bpdo})_2][\text{Sb}_2(\text{d-tart})_2]_{0.5} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

元素分析値 : C, 34.30; H, 3.48; N, 5.98%.

計算値 : C, 34.31; H, 3.54; N, 6.15%.

(+) $_{589} - [\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpdo})_2][\text{Sb}_2(\text{d-tart})_2]_{0.5} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

元素分析値 : C, 34.71; H, 3.69; N, 5.78%.

計算値 : C, 34.41; H, 3.85; N, 5.95%.

得られたジアステレオ塩から、過塩素酸イオンなどのアキラルな対イオンを用いて光学活性錯体の単離を試みた。しかし、いずれの塩もきわめて水に溶けやすく、結晶は得られなかった。そこで、それぞれのジアステレオ塩を氷水に溶かし、短いDowex 1x8 (Cl⁻形) 陰イオン交換カラムに素早く通し、光学活性体の塩化物の水溶液に換えた。このようにして得られた水溶液は、両錯体とも 589 nm で正の旋光性を示したが、いずれも室温では徐々に活性を失った。

[4] $[\text{Cr}(\text{ox}$ または $\text{mal})(\text{bpdo})_2]^{+}$ の異性化とラセミ化の反応速度の測定

ラセミの ox 錯体または mal 錯体の過塩素酸塩を水に溶解すると、いずれも吸収スペクトルが速やかに変化した。これらの過塩素酸塩は水に溶けにくいので、 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ と同様の方法で塩化物に換え (2章1節)、 450 nm での吸光度の変化を測定した。錯体の濃度は $4.5 \sim 6.0 \text{ mmol/dm}^3$ 、温度は $5.0 \sim 25.0^\circ\text{C}$ ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) とした。これら条件での吸光度の変化は、1次反応速度則に従った。この変化から異性化反応速度定数 (k_{obs}^i) を求めた。光学活性体の塩化物の水溶液も、それぞれのラセミ体と同一のスペクトルの変化を示し、速度は実験誤差範囲内で一致した。

光学活性な ox 錯体と mal 錯体は、水溶液中でいずれも旋光度が減少した。前述のように、これらの光学活性錯体はアキラルな対イオンとの塩が単離できなかった。次の方法で塩化物の水溶液に換え、旋光度 (589 nm) の変化を調べた。恒温槽内で測定温度に保った 0.1 mmol/dm^3 の NaCl 水溶液に、錯体の $[\text{Sb}_2(\text{d-tart})_2]^{2-}$ 塩を溶かし、同じ恒温槽内で一定の温度にしたDowex 1x8カラム (Cl⁻形, $\phi 2.2 \times 5 \text{ cm}$) に素早く通し、塩化物の水溶液を得た。溶液の温度は、 ox 錯体では $10.0 \sim 25.0^\circ\text{C}$ 、 mal 錯体では $25.0 \sim 40.0^\circ\text{C}$ とした。濃度は、いずれも $5.0 \sim 7.5 \text{ mmol/dm}^3$ とした。両錯体とも、 $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ (3章3節) とよく似た2つのステップで旋光度が変化し、初めの速いステップは異性化とラセミ化による変化であり、後の遅いステップはラセミ化による変化であった。後のステップの変化から、ラセミ化反応速度定数 (k_{obs}^r) が求められた。

[1] 錯体の合成と性質

ピンク色の $[\text{CrCl}_2(\text{bpdo})_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は、対応する過塩素酸塩⁴⁾に準じて得られた。この塩化物の結晶は、冷水や通常の有機溶媒には難溶であったが、熱水には徐々に溶けて緑色溶液が得られた。吸収スペクトルから、この溶液には $[\text{Cr}(\text{bpdo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ が含まれていると考えられたが、このジアクア錯体は単離できなかった。

2 種の新錯体、 $[\text{Cr}(\text{ox}$ または $\text{mal})(\text{bpdo})_2]^{+}$ は、上記のジクロロ錯体とシュウ酸ナトリウム、またはマロン酸ナトリウムを水溶液中で加熱して得られ、過塩素酸塩として単離した。両錯体とも、中性または酸性水溶液中では安定だが、塩基性水溶液中では徐々に加水分解した。後に述べるが、これらの錯体は、水溶液中で速やかに異性化 ($1\text{el}_2 \rightleftharpoons 1\text{el} \cdot \text{ob}$) した。両錯体は、 $[\text{Sb}_2(\text{d-tart})_2]^{2-}$ を用いた分別結晶法で光学分割され、難溶性ジアステレオ塩から (+)₅₈₉ 異性体を得られた。しかし、光学活性錯体とアキラルな陰イオンとの塩は水に溶けやすく、結晶を得ることはできなかった。陰イオン交換樹脂を用いてジアステレオ塩から得た光学活性錯体の水溶液は、室温で徐々に活性を失った。

$[\text{Cr}(\text{ox})(\text{bpdo})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ または $[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpdo})_2]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を水に溶かすと、それぞれ図3.4-1と図3.4-2のように、等吸収点を伴って吸収スペクトルが変化した。光学活性な ox 錯体と mal 錯体の塩化物の水溶液も、対応するラセミ錯体と同一のスペクトルの変化を示した。3 章3節で、 $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は 1el_2 構造で結晶化し、水溶液中では 1el_2 から $1\text{el} \cdot \text{ob}$ 構造へ可逆的に異性化していると結論した。ox 錯体と mal 錯体の吸収スペクトルの変化は、この acac 錯体のスペクトルの変化と似ている。このことは、本節の ox 錯体と mal 錯体も結晶中では 1el_2 構造であり、水溶液中では bpdo キレート環の配座が反転し、それぞれ $1\text{el} \cdot \text{ob}$ 構造に異性化していることを示している。平衡状態に達した水溶液を乾固して得られた ox 錯体と mal 錯体は、それぞれ水に溶かすと再び吸収スペクトルが変化した。このことから、両錯体とも水溶液中で可逆的に異性化していると考えられる。図3.4-3は、 $\Lambda-[\text{Cr}(\text{ox})(\text{bpdo})_2]^{+}$ の 1el_2 と $1\text{el} \cdot \text{ob}$ 構造の模式図である。分子モデルを用いて考察すると、この ox 錯体が 1el_2 から $1\text{el} \cdot \text{ob}$ 構造に変換することは容易であろうと思われる。一方、 $[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpdo})_2]^{+}$ 中の mal キレート環の配座

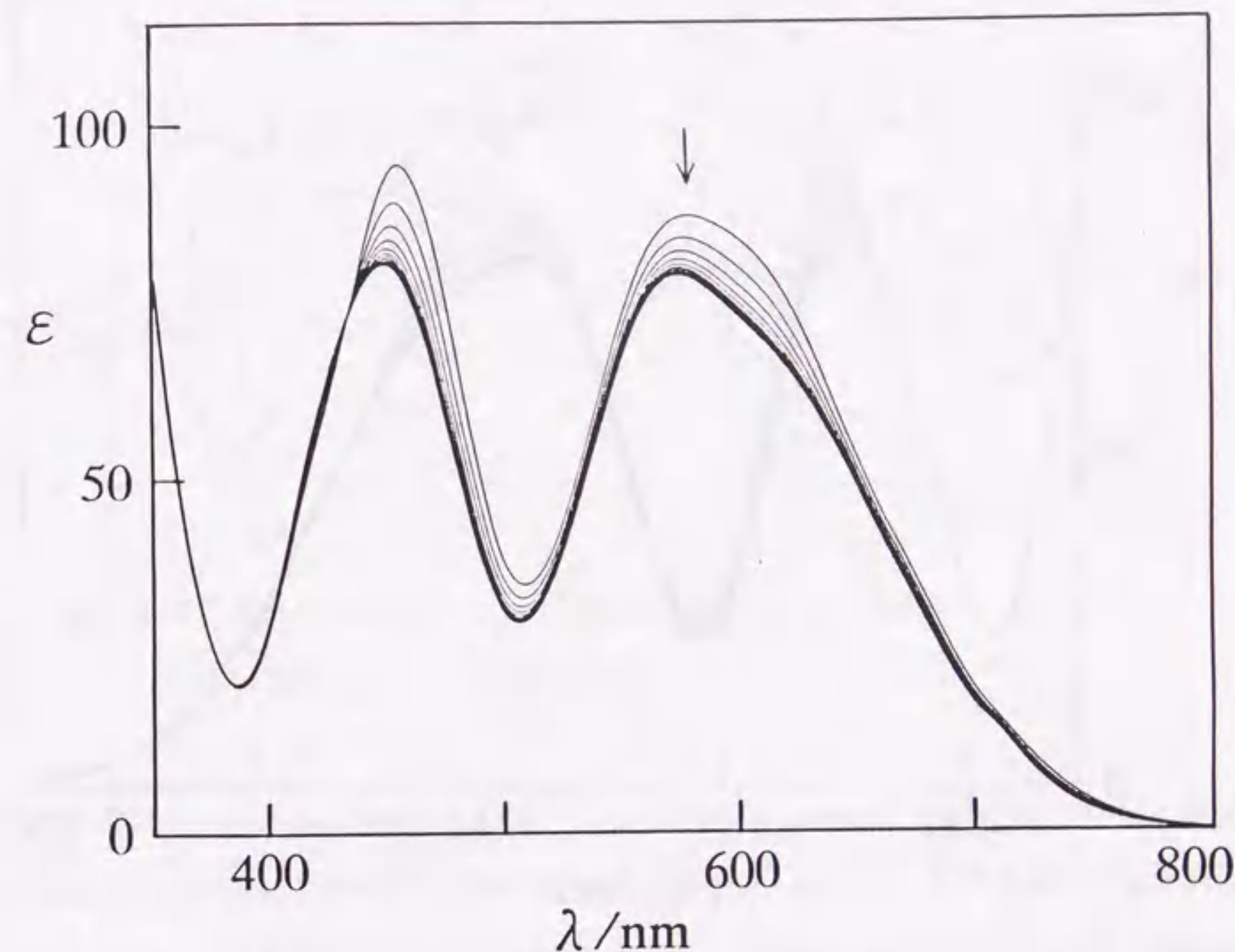


図3.4-1 $[\text{Cr}(\text{ox})(\text{bpdo})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の可視吸収スペクトルの変化 (18.0°C, 水溶液)。溶解後 2~60分, 2分間隔。

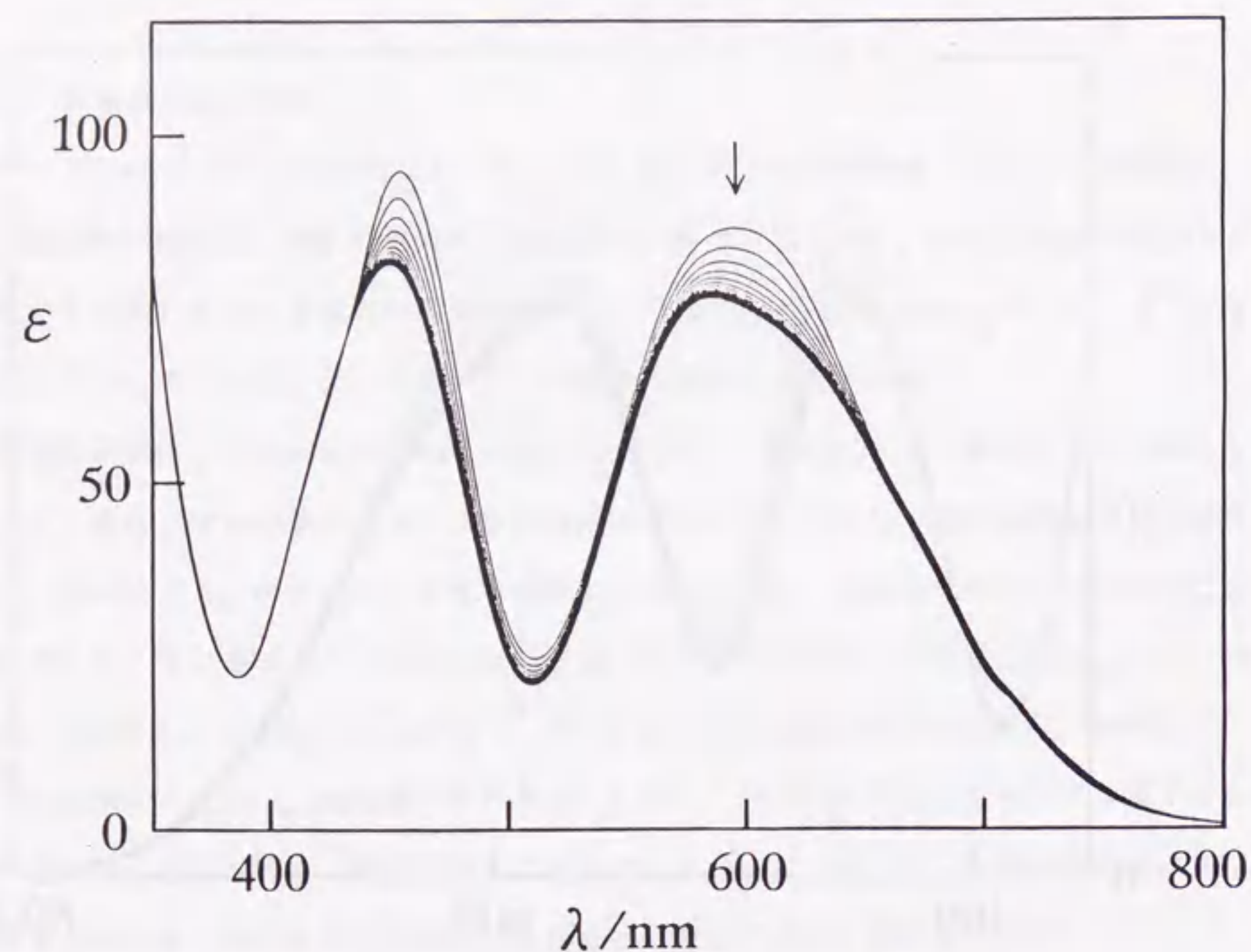


図3.4-2 $[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpdo})_2]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の可視吸収スペクトルの変化 (18.0℃, 水溶液). 溶解後 2~60分, 2分間隔.

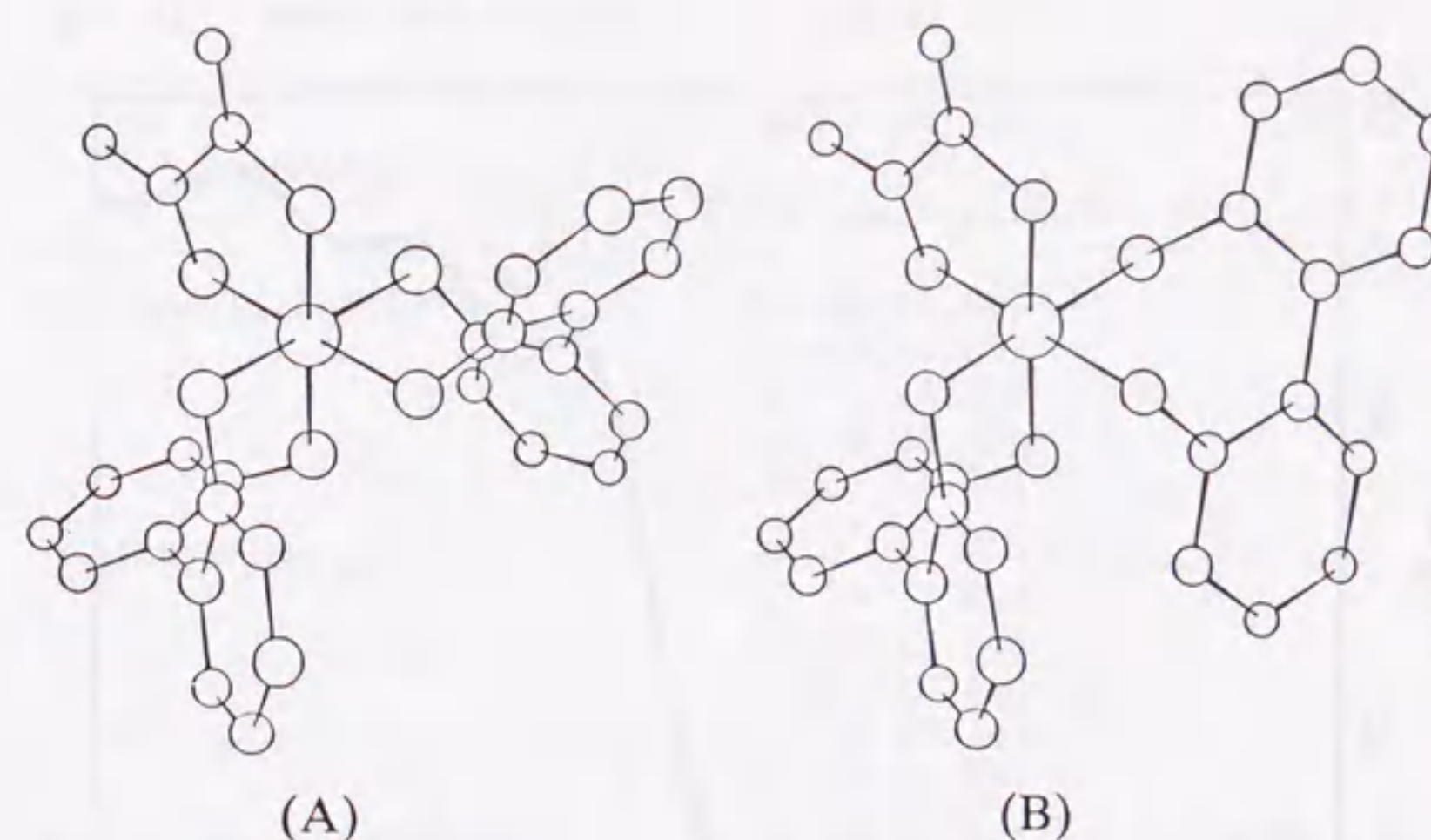


図3.4-3 Λ - $[\text{Cr}(\text{ox})(\text{bpdo})_2]^+$ の配座ジアステレオ異性体

(A) $\Lambda(\delta\delta)(1el_2)$, (B) $\Lambda(\delta l)(1el \cdot ob)$

は明らかではないが, $[\text{Cr}(\text{mal})_3]^{3-}$ (218) や $[\text{Cr}(\text{mal})_2(\text{en})]^-$ (219) についてこれまでに報告された X 線結晶解析によれば, これら錯体中の mal キレート環はほぼ平面であった. もし mal キレート環が同様に平面であるならば, $[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpdo})_2]^+$ の分子構造は $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ (3 章 3 節, 図 3.3-6) とよく似ており, $1el_2$ から $1el \cdot ob$ 構造への異性化は容易であろうと思われる.

図 3.4-4 は, $[\text{Cr}(\text{ox})(\text{bpdo})_2]^+$ 及び $[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpdo})_2]^+$ の, 平衡状態の水溶液中での吸収スペクトルである. 図には, $[\text{CrCl}_2(\text{bpdo})_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を希塩酸中でアクア化して得られた $[\text{Cr}(\text{bpdo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ のスペクトルも併せて示した. 表 3.4-1 は, これらのスペクトルデータである. ox 錯体と mal 錯体は, 全波長領域でほぼ同一のスペクトルを示した. このことは, 平衡状態の水溶液中に分布している $1el_2$ と $1el \cdot ob$ 異性体の割合が, ox 錯体と mal 錯体ではよく似ていることを示している. 先に述べたように分子モデルを用いた考察によれば, $[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpdo})_2]^+$ の分子構造は $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ とよく似ている. このことから, 平衡状態での mal 錯体の $1el_2$ と $1el \cdot ob$ 異性体の分布も, この acac 錯体と似ているであろうと予測される. 以上の考察から, $[\text{Cr}(\text{ox})(\text{bpdo})_2]^+$ も $[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpdo})_2]^+$ も $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ と同様に, 平衡定数 ($[1el_2]/[1el \cdot ob]$)

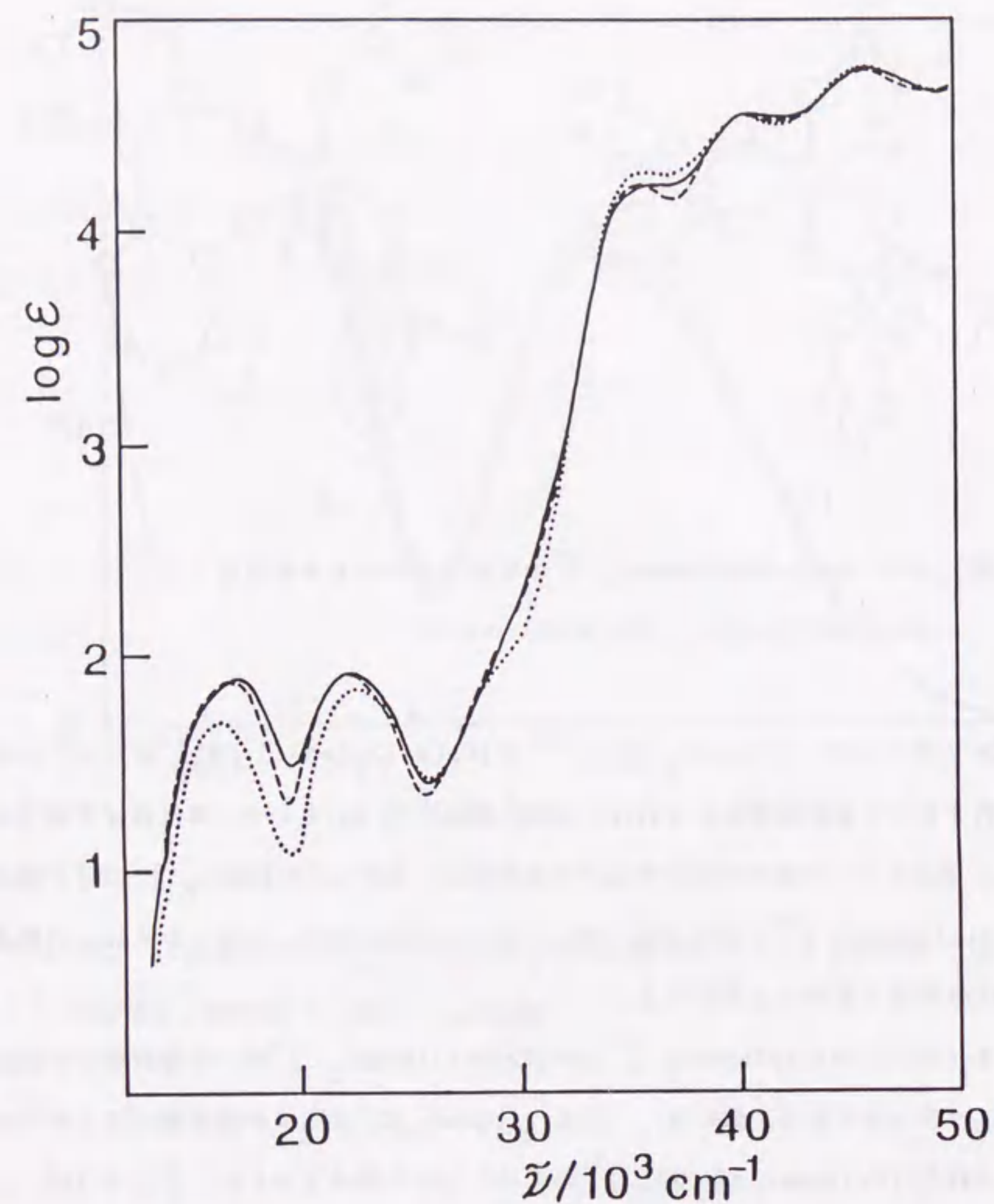


図3.4-4 $[\text{Cr}(\text{ox})(\text{bpdo})_2]^+$ (——), $[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpdo})_2]^+$ (-----), $[\text{Cr}(\text{bpdo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ (·····) の吸収スペクトル (水溶液). oxとmal錯体のスペクトルは, 異性化が平衡に達した溶液で測定した.

表3.4-1 吸収とCDスペクトルデータ (水溶液)

Complexes	Absorption	CD
	$\tilde{\nu}/10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\log \epsilon$)	$\tilde{\nu}/10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta \epsilon$)
$[\text{Cr}(\text{bpdo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ a)	16.50 (1.69)	
	22.68 (1.85)	
	35.71 (4.29)	
	40.08 (4.55)	
	45.87 (4.78)	
$[\text{Co}(\text{ox})(\text{bpdo})_2]^+$ b)	14.1 (1.2) sh	
	17.39 (1.89)	
	22.36 (1.91)	
	36.23 (4.21)	
	40.72 (4.54)	
$(+)\text{}_{589}\text{--}[\text{Co}(\text{ox})(\text{bpdo})_2]^+$ c)	17.05 (1.96)	16.31 (-3.23)
	21.93 (2.01)	18.18 (+0.62)
	23.3 (1.8) sh	21.83 (-1.60)
	30.3 (2.3) sh	24.69 (+0.14)
	35.73 (4.20)	30.30 (+1.30)
$[\text{Co}(\text{mal})(\text{bpdo})_2]^+$ b)	40.68 (4.54)	36.10 (+48.3)
	45.81 (4.77)	41.32 (+57.0)
$(+)\text{}_{589}\text{--}[\text{Co}(\text{mal})(\text{bpdo})_2]^+$ c)	14.1 (1.3) sh	
	17.12 (1.88)	
	22.16 (1.91)	
	35.71 (4.21)	
	40.40 (4.53)	
$(+)\text{}_{589}\text{--}[\text{Co}(\text{mal})(\text{bpdo})_2]^+$ c)	45.75 (4.75)	
	16.84 (1.94)	16.23 (-1.23)
	21.98 (1.98)	18.02 (+0.56)
	23.3 (1.8) sh	21.74 (-0.47)
	30.3 (2.2) sh	30.30 (+0.68)
	35.69 (4.19)	35.09 (+23.2)
	40.58 (4.54)	38.31 (-4.09)
	45.83 (4.76)	41.15 (+23.8)

a) $[\text{CrCl}_2(\text{bpdo})_2]\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を 10^{-2} mol/dm^3 の塩酸中でアクア化して得た.

b) 異性化が平衡に達した水溶液 (25°C, 溶解後90分). c) 溶解した直後の水

溶液 (10°C, 溶解後2~4分で測定); この条件でのラセミ化によるCD強度

の減少は, ox錯体では約10%, mal錯体では約0.5%と見積もられたが, 強

度の補正はしていない. sh: Shoulder.

は1に近い値であろうと推測した。しかし、これらox錯体とmal錯体でも $1el_2$ と $1el\cdot ob$ 異性体は分離されず、いずれも正確な平衡定数を求めることはできなかった。図3.4-4の $[Cr(ox)(bpdo)_2]^+$ と $[Cr(mal)(bpdo)_2]^+$ の第I吸収帯は、 $[Cr(bpdo)_3]^{3+}$ に比べて約 800cm^{-1} 高波数側に、それぞれ $[Cr(ox)_3]^{3-}$ (137)と $[Cr(mal)_3]^{3-}$ (220)に比べてやや低波数側にシフトしている。ジアqua錯体の第I吸収帯は、トリス(bpdo)錯体とは似た位置に見られる。紫外領域の吸収スペクトルは本節の3つの錯体ともよく似ており、配位したbpdoに特徴的なパターンを示している。

図3.4-5のように、 $(+)\text{}_{589}-[Cr(mal)(bpdo)_2]^+$ の塩化物の水溶液は速度の異なる2つのステップで旋光性が減少した。初めの速いステップ(A)は吸収スペクトルの変化を伴うのに対し、後の遅いステップ(B)ではスペクトルは変化しなかった。同様の旋光度の変化が、 $(+)\text{}_{589}-[Cr(ox)(bpdo)_2]^+$ でも見られた。図3.4-6と図3.4-7は、これら $(+)\text{}_{589}$ 異性体のCDスペクトルの変化である。両図(A)の速いステップでは、それぞれ等CD点を示しながらパターンが速やかに変化しているのに対し、両図(B)では強度だけが徐々に減少している。以上のことからステップ(A)は異性化($1el_2 \rightleftharpoons 1el\cdot ob$)、ステップ(B)はラセミ化($\Delta \rightleftharpoons \Lambda$)によるものと考えられる。これらCDスペクトルの変化は、前節で Δ 配置に帰属された $(-)\text{}_{589}-[Cr(acac)(bpdo)_2]^{2+}$ の変化と、対掌的ではあるがきわめてよく似ている。

図3.4-8は、 $(+)\text{}_{589}-[Cr(ox)(bpdo)_2]^+$ と $(+)\text{}_{589}-[Cr(mal)(bpdo)_2]^+$ を、それぞれ水に溶かした直後の吸収とCDスペクトルである。溶液の温度は 10°C に保ち、溶解後2~4分以内で測定した。後に述べるが、この温度での異性化の半減期はox錯体で約9分、mal錯体で約15分であった。また、後述のラセミ化速度定数によれば、この条件でのラセミ化によるCD強度の減少は、ox錯体では約10%、mal錯体では約0.5%と見積もられた。しかし図3.4-8のスペクトルでは、これら異性化とラセミ化による補正はしていない。両 $(+)\text{}_{589}$ 錯体の吸収とCDスペクトルは全波長領域で似ており、同じ絶対配置であることを示している。また、前節の $\Delta(\delta\delta)(1el_2)-[Cr(acac)(R-3,3'-Me_2bpdo)_2]^{2+}$ のCDスペクトルとはほぼ対掌的である。以上のことから $(+)\text{}_{589}-[Cr(ox\text{または}mal)(bpdo)_2]^+$ は $\Lambda(\delta\delta)(1el_2)$ 構造で結晶化し、水に溶かすと可逆的に $\Lambda(\delta\delta)(1el\cdot ob)$ 構造に異性化し、そして徐々にラセミ化($\Delta \rightleftharpoons \Lambda$)していると結論した。

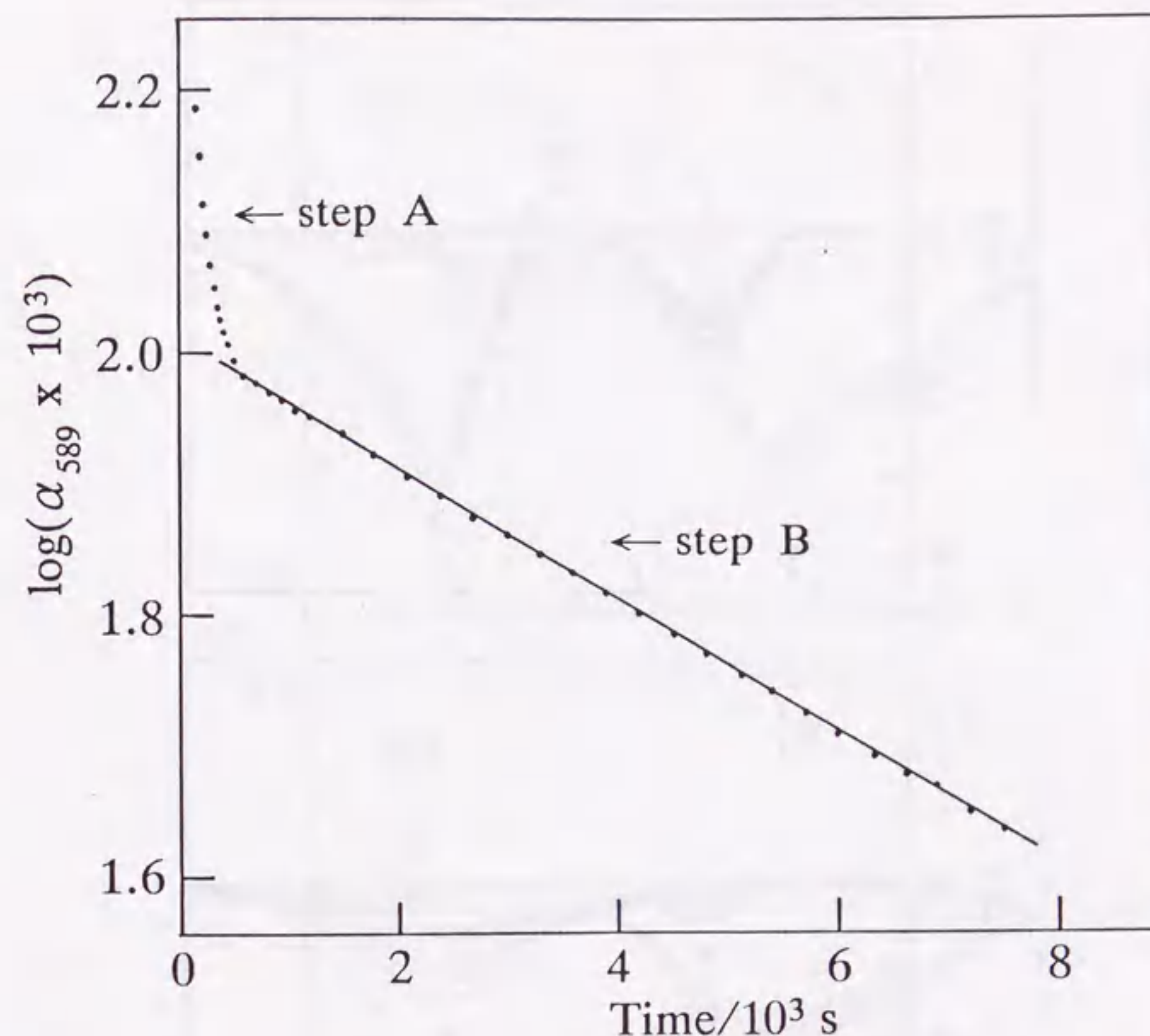


図3.4-5 $(+)\text{}_{589}-[Cr(mal)(bpdo)_2]Cl$ の旋光度の変化 (589nm , 30.0°C , 水溶液). 錯体の濃度 $=7.50\text{ mmol/dm}^3$, $l=0.1$.

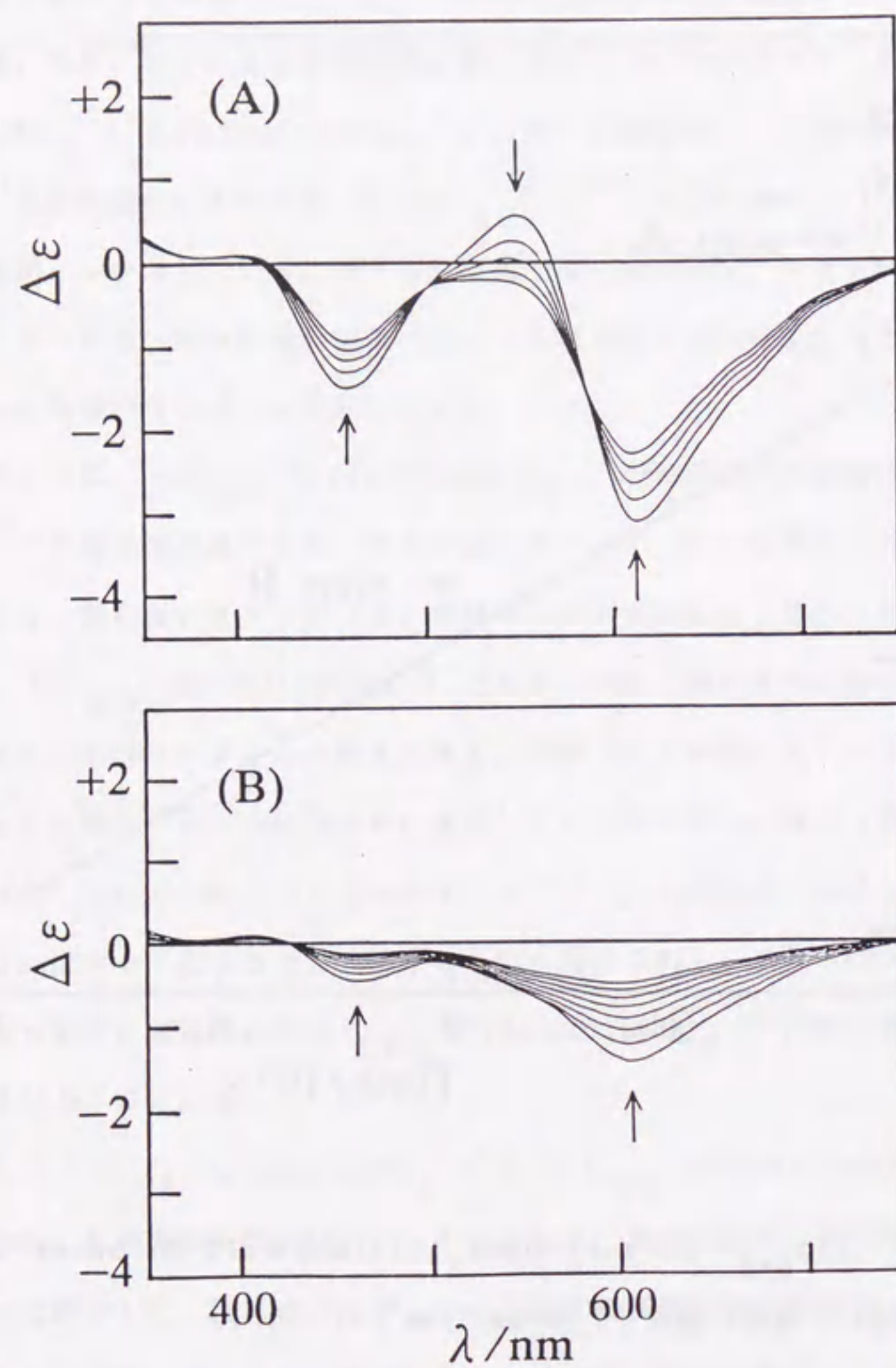


図3.4-6 $(+)\text{_{589}}\text{-[Cr(ox)(bpdo)}_2\text{]Cl}$ の可視領域でのCDスペクトルの
変化 (10.0℃, 水溶液). 反応時間 (分) : (A): 2, 4, 6, 8, 10;
(B): 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60.

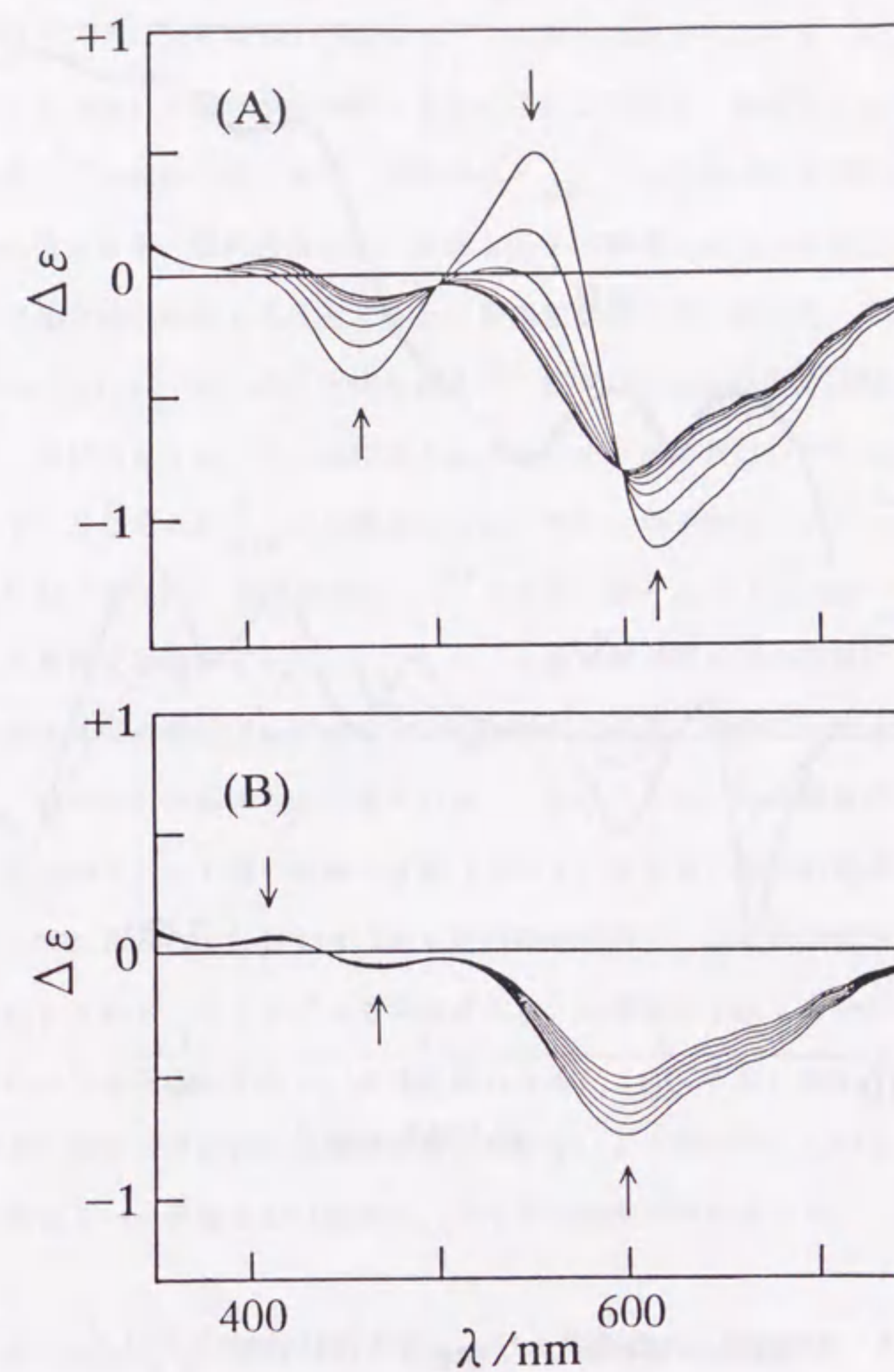


図3.4-7 $(+)\text{_{589}}\text{-[Cr(mal)(bpdo)}_2\text{]Cl}$ の可視領域でのCDスペクトルの
変化 (17.0℃, 水溶液). 反応時間 (分) : (A): 2, 5, 8, 11, 14,
17, 20, 23; (B): 50, 80, 110, 140, 170, 200, 230.

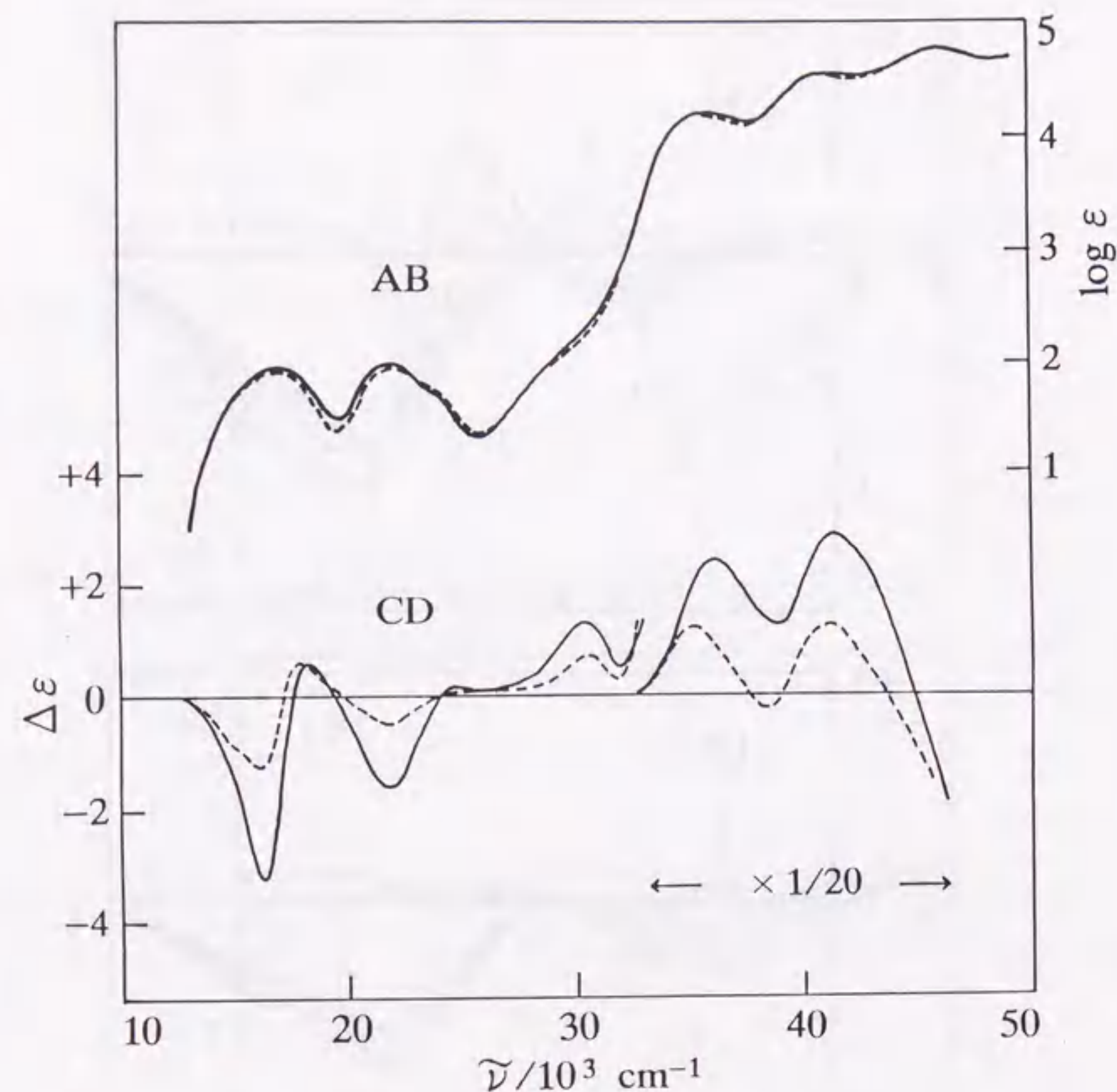


図3.4-8 水に溶解した直後の $(+)\text{}_{589}\text{-}[\text{Cr}(\text{ox})(\text{bpdo})_2]\text{Cl}$ (——) と $(+)\text{}_{589}\text{-}[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpdo})_2]\text{Cl}$ (----) の吸収とCDスペクトル (10.0℃, 溶解後2~4分で測定)

[2] $[\text{Cr}(\text{ox})(\text{bpdo})_2]^+$ と $[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpdo})_2]^+$ の異性化反応

水溶液中での $[\text{Cr}(\text{ox}$ または $\text{mal})(\text{bpdo})_2]^+$ の異性化反応速度定数 ($k_{\text{obs}}^{\text{i}}$) を, それぞれ吸光度 (450nm) の変化から求めて表3.4-2にまとめた. 両錯体とも, $k_{\text{obs}}^{\text{i}}$ は錯体の濃度に依存していなかった. また, 両錯体の $k_{\text{obs}}^{\text{i}}$ とも溶液中の水素イオンやフリーのbpdoの濃度に依存せず, 異性化反応がいずれも分子内機構であることを示唆した. 光学活性体の異性化速度は, 対応するラセミ体と実験誤差範囲内で一致した. これら錯体の異性化も可逆的 ($\text{lel}_2 \rightleftharpoons \text{lel}\cdot\text{ob}$) と思われるが, 正逆反応の各速度定数は求められなかった. しかし, 前述のようにこれらox錯体とmal錯体の平衡定数はいずれも1に近い値と推測されたので, それぞれ $k_{\text{obs}}^{\text{i}}$ から異性化反応の見かけの活性化パラメータの値を求めた (表3.4-3). 表には, $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ (2章1節) 及び $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ (3章3節) の異性化の速度定数 ($k_{\text{obs}}^{\text{i}}$) と, それぞれの見かけの活性化パラメータの値も示した. 表3.4-3の錯体はいずれも $[\text{CrO}_6]$ 型であるが, 錯体の電荷は異なっている. しかし, $k_{\text{obs}}^{\text{i}}$ はいずれの錯体もよく似ている. このことから, bpdo錯体の異性化反応の速度, すなわちbpdoキレート環の配座の反転 ($\delta \rightleftharpoons \lambda$) 速度は, 錯体の電荷にはあまり依存していないように思われる. 表3.4-3の4種の錯体の内で, ox錯体は他の錯体と比べてやや速く異性化している. 分子モデルで考察すると, ox錯体の lel_2 も $\text{lel}\cdot\text{ob}$ 構造も, その他の錯体と比べて混み合いが小さいように思われる. このことは, bpdoキレート環の配座の反転速度が, 錯体の立体的な環境に影響されやすいことを示唆している. 分子構造が似ていると思われる mal錯体とacac錯体は, よく似た速度で異性化した.

[3] $[\text{Cr}(\text{ox})(\text{bpdo})_2]^+$ と $[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpdo})_2]^+$ のラセミ化反応

ox錯体とmal錯体のラセミ化反応速度定数 ($k_{\text{obs}}^{\text{r}}$) を表3.4-4に, 活性化パラメータを表3.4-5に示した. 両錯体の $k_{\text{obs}}^{\text{r}}$ とも, 錯体の濃度には依存しなかった. これら錯体のラセミ化速度は溶液の水素イオンやフリーのbpdoの濃度に影響されず, 分子内機構を示唆した. 表3.4-5には, $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ (2章1節) と $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ (3章3節) の, 水溶液中でのラセミ化の速度論的データも併せて示した. mal錯体の活性化パラメータの値はこれらの錯体とよく似ており, 同じ機構でラセミ化しているものと思われる. すでに考察したように, $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ と $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ はいずれも分子

表3.4-2 $\text{rac-}[\text{Cr}(\text{L})(\text{bpdo})_2]^+$ の異性化反応速度定数 ($k_{\text{obs}}^i/10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 水溶液, $I=0.1$)

$t/^\circ\text{C}$	k_{obs}^i	$t/^\circ\text{C}$	k_{obs}^i	$t/^\circ\text{C}$	k_{obs}^i
$\text{L}=\text{ox}^{2-}$					
5.0	0.660 ± 0.001	15.0 ^{a)}	2.33 ± 0.02	20.0 ^{a)}	4.24 ± 0.04
10.0	1.26 ± 0.01	15.0 ^{b)}	2.35 ± 0.02	20.0 ^{b)}	4.20 ± 0.05
10.0 ^{a)}	1.29 ± 0.02	15.0 ^{c)}	2.31 ± 0.03	20.0 ^{c)}	4.21 ± 0.04
15.0	2.34 ± 0.02	20.0	4.28 ± 0.03	25.0	7.65 ± 0.09
$\text{L}=\text{mal}^{2-}$					
5.0	0.408 ± 0.002	15.0 ^{b)}	1.48 ± 0.02	25.0 ^{a)}	4.91 ± 0.05
10.0	0.793 ± 0.002	20.0	2.72 ± 0.02	25.0 ^{b)}	4.96 ± 0.04
15.0	1.46 ± 0.02	20.0 ^{c)}	2.68 ± 0.03	25.0 ^{c)}	5.01 ± 0.05
15.0 ^{a)}	1.50 ± 0.02	25.0	4.95 ± 0.03		

a) 0.1 mol/dm^3 の塩酸中. b) 0.05 mol/dm^3 のフリーの bpdo を含む水溶液中.

c) $(+)_{589}$ 異性体.

表3.4-3 $[\text{Cr}(\text{L})(\text{bpdo})_2]^{n+}$ の水溶液中での異性化反応速度定数 (25.0°C) と見かけの活性化パラメータ^{a)}

L	k_{obs}^i 10^{-3} s^{-1}	ΔH^\ddagger kJ mol^{-1}	ΔS^\ddagger $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$\Delta G_{298.2}^\ddagger$ kJ mol^{-1}
ox^{2-}	7.65 ± 0.09	82.1 ± 0.4	-10.2 ± 1.1	85.1 ± 0.8
mal^{2-}	4.95 ± 0.03	83.5 ± 0.4	-9.17 ± 1.40	86.2 ± 0.9
$\text{bpdo}^{b)}$	3.06 ± 0.03	79.6 ± 1.1	-26.1 ± 3.8	87.4 ± 2.3
$\text{acac}^{-c)}$	4.54 ± 0.03	75.3 ± 0.6	-37.2 ± 1.9	86.4 ± 1.1

a) いずれも k_{obs}^i から求めた. b) 2章1節. c) 3章3節.

表3.4-4 $(+)_{589}\text{-}[\text{Cr}(\text{L})(\text{bpdo})_2]^+$ のラセミ化反応速度定数 ($k_{\text{obs}}^r/10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 水溶液, $I=0.1$)

$t/^\circ\text{C}$	k_{obs}^r	$t/^\circ\text{C}$	k_{obs}^r	$t/^\circ\text{C}$	k_{obs}^r
$\text{L}=\text{ox}^{2-}$					
10.0	4.80 ± 0.03	20.0 ^{a)}	13.3 ± 0.2	25.0 ^{a)}	22.1 ± 0.2
15.0	8.12 ± 0.05	20.0 ^{b)}	13.0 ± 0.2	25.0 ^{b)}	21.9 ± 0.2
20.0	13.2 ± 0.2	25.0	22.0 ± 0.3		
$\text{L}=\text{mal}^{2-}$					
20.0	0.372 ± 0.003	30.0 ^{a)}	1.17 ± 0.02	35.0 ^{a)}	1.87 ± 0.02
25.0	0.642 ± 0.002	30.0 ^{b)}	1.12 ± 0.02	35.0 ^{b)}	1.84 ± 0.02
30.0	1.14 ± 0.01	35.0	1.84 ± 0.02	40.0	3.17 ± 0.03

a) 0.1 mol/dm^3 の塩酸中. b) 0.05 mol/dm^3 のフリーの bpdo を含む水溶液中.

表3.4-5 $[\text{Cr}(\text{L})(\text{bpdo})_2]^{n+}$ の水溶液中でのラセミ化反応速度定数 (25.0°C) と活性化パラメータ

L	k_{obs}^r 10^{-4} s^{-1}	ΔH^\ddagger kJ mol^{-1}	ΔS^\ddagger $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$\Delta G_{298.2}^\ddagger$ kJ mol^{-1}
ox^{2-}	22.0 ± 0.3	68.2 ± 0.9	-67.0 ± 3.0	88.2 ± 1.8
mal^{2-}	0.642 ± 0.03	79.0 ± 1.1	-60.2 ± 3.4	97.0 ± 2.5
$\text{bpdo}^{a)}$	1.13 ± 0.02	76.5 ± 0.3	-64.0 ± 1.0	95.6 ± 0.6
$\text{acac}^{-b)}$	1.51 ± 0.02	82.4 ± 1.2	-41.7 ± 3.9	94.8 ± 2.4

a) 2章1節. b) 3章3節.

内 twist 機構でラセミ化しているように思われる。一方, $[\text{Cr}(\text{ox})(\text{bpdo})_2]^+$ のラセミ化は, その他の bpdo 錯体と比べて非常に速い。これまでの研究では, ox^{2-} を配位子とする $\text{Cr}(\text{III})$ 錯体のラセミ化反応が詳細に調べられていた^{132, 157, 158, 223)}。例えば水溶液中の $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ は, oxキレートと $\text{Cr}(\text{III})$ との結合が切れて (bond-rupture) ラセミ化しており²²³⁾。一方, 水溶液中の $[\text{Cr}(\text{ox})(\text{phen})_2]^+$ は, 分子内 twist 機構でラセミ化していると述べられていた^{160, 224, 225)}。これら錯体のラセミ化では, 活性化パラメータの値が次のように報告されている¹⁶⁰⁾。

$$[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-} : \Delta H^\ddagger = 66.5 \text{ kJ/mol}, \Delta S^\ddagger = -76 \text{ J/K/mol}$$

$$[\text{Cr}(\text{ox})(\text{phen})_2]^+ : \Delta H^\ddagger = 72.9 \text{ kJ/mol}, \Delta S^\ddagger = -69 \text{ J/K/mol}$$

これまでの研究によれば, $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ のラセミ化速度は溶液の水素イオン濃度に依存しているのに対し, $[\text{Cr}(\text{ox})(\text{phen})_2]^+$ では依存していない¹⁶⁰⁾。一方, Broomheadらは $[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{phen})]^-$ のラセミ化速度と溶液の水素イオン濃度との関係を調べ, このラセミ化には2つの分子内機構 (bond-rupture と twist) が関与していると述べた²²⁶⁾。そして, bond-rupture 機構による速度は水素イオン濃度に依存したが, twist 機構による速度はそれに依存していなかったと述べた²²⁷⁾。この錯体の bond-rupture 機構によるラセミ化は, twist 機構によるラセミ化と比べてかなり遅く, 例えば 10^{-2} mol/dm^3 の塩酸中では約100倍遅かった²²⁷⁾。すでに述べたように, $[\text{Cr}(\text{ox})(\text{bpdo})_2]^+$ のラセミ化速度は溶液の水素イオン濃度に依存しなかった。このことは, $[\text{Cr}(\text{ox})(\text{bpdo})_2]^+$ が twist 機構でラセミ化していることを示すように思われる。分子モデルで考察すると, 平面的で小さな oxキレート環を含む $[\text{Cr}(\text{ox})(\text{bpdo})_2]^+$ が, 偽3回軸の回りで twist してラセミ化することは, かさ高いキレート環を含んでいる他の bpdo 錯体と比べて容易であるように見える。 $[\text{Cr}(\text{ox})(\text{bpdo})_2]^+$ が他の bpdo 錯体よりも速くラセミ化したことは, このような立体的な環境の違いによっているのではないかと思われる。

3・5 2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシドまたはその3,3'-ジメチル誘導体を 含む (アセチルアセトナト) (2,2'-ビピリジン) クロム (III) 錯体の立 体選択性

これまで述べたように, $[\text{Cr}(\text{L})_2(\text{bpdo})]^{n+}$ 型の錯体では, ビス(en)錯体 (3章1節) とビス(acac)錯体 (3章3節) は1el異性体が, ビス(bpy)とビス(phen)錯体 (3章2節) はob異性体が, それぞれ立体特異的に生成した。本節では, 3種の異なる2座配位子を含む $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{bpdo})]^{2+}$ と $[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{phen})(\text{bpdo})]^{3+}$, 及び対応する 3,3'- Me_2bpdo 錯体を新たに合成し, その立体化学を調べた。これらの配位子は, bpdoを除いていずれも平面的なキレート環を形成していると考えられる。

3・5・1 実験

本節の錯体は光に対し不安定であったので, 実験操作はすべて暗室内で行った。

[1] $[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{bpy})]\text{Cl} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ の合成

錯体は, $[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{phen})]\text{ClO}_4$ ²¹¹⁾ の合成法に準じて得た。 $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ ²¹²⁾ の3g (8.6mmol) と bpy の4g (26mmol) を, 3 cm^3 の濃塩酸を含む90%エタノール (300 cm^3) に加えて80℃で2日間加熱し, 減圧下で約 30 cm^3 に濃縮するとピンク色の結晶が得られた。結晶は 2 mol/dm^3 の希塩酸で洗い, 熱水から再結晶して風乾した。収量: 1.9g (45%)。

元素分析値: C, 49.19; H, 5.30; N, 5.68%。

計算値 : C, 49.34; H, 5.59; N, 5.75%。

[2] $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{bpdo})]$ または 3,3'- Me_2bpdo の合成と光学分割

$[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{bpy})]\text{Cl} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (2g, 4.1mmol) の希塩酸溶液 (0.2 mol/dm^3 , 50 cm^3) を, 60℃で2日間攪拌すると赤色溶液が得られた。そこへ2.5gの NaClO_4 と, $\text{bpdo} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.2g, 5.8mmol) または rac-3,3'- Me_2bpdo (1.3g, 6.0mmol) を加え, 60℃でさらに8時間攪拌すると, 赤褐色結晶が析出した。結晶は冷水で洗い, 熱水から再結晶して風乾した。

$[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{bpdo})](\text{ClO}_4)_2$: 収量 1.1g (41%) .

元素分析値 : C, 42.99 ; H, 3.31 ; N, 7.99% .

計算値 : C, 43.24 ; H, 3.34 ; N, 8.07% .

$[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo})](\text{ClO}_4)_2$: 収量 1.3g (43%) .

元素分析値 : C, 44.78 ; H, 3.76 ; N, 7.68% .

計算値 : C, 44.89 ; H, 3.77 ; N, 7.76% .

錯体は、いずれもSP-Sephadexカラムクロマト法で1対の対掌体に分割された。錯体の過塩素酸塩 (0.08g) の水溶液をSP-Sephadexカラム ($\phi 2.2 \times 130\text{cm}$) に通し、吸着した錯体を 0.15mol/dm^3 の Na_2SO_4 水溶液で溶離した。このカラムは1つのバンドしか示さなかったが、バンドの先端と後端のフラクションは 546nm でそれぞれ正と負の旋光度を示した。比旋光度が一定値を示すフラクションを集め、水で希釈して再び短いSP-Sephadexカラム ($\phi 2.2 \times 3\text{cm}$) に通した。吸着した錯体を 2mol/dm^3 の NaCl 水溶液で溶離し、溶出液に過塩素酸ナトリウムを加えると赤褐色結晶が得られた。結晶は冷水で洗い、熱水から再結晶して風乾した。

$(+)_546 - [\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{bpdo})](\text{ClO}_4)_2$

元素分析値 : C, 43.14 ; H, 3.33 ; N, 8.03% .

計算値 : C, 43.24 ; H, 3.34 ; N, 8.07% .

$(+)_546 - [\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpy})(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})](\text{ClO}_4)_2$

元素分析値 : C, 44.66 ; H, 3.73 ; N, 7.68% .

計算値 : C, 44.89 ; H, 3.77 ; N, 7.76% .

[3] $[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{phen})(\text{bpdo})]$ または $[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{phen})(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})]$ の合成と光学分割

両錯体は $[\text{Cr}(\text{phen})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ と同様の方法で、bpdoあるいは $\text{rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo}$ と $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{bpy})_2(\text{phen})_2](\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^{199,228} を、 10^{-2}mol/dm^3 の希塩酸中で加熱して合成した。橙色の過塩素酸塩として単離し、熱水から再結晶して風乾した。

$[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{phen})(\text{bpdo})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 収率 34% .

元素分析値 : C, 42.98 ; H, 2.69 ; N, 9.48% .

計算値 : C, 43.04 ; H, 2.93 ; N, 9.41% .

$[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{phen})(\text{rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 収率 27% .

元素分析値 : C, 44.10 ; H, 2.98 ; N, 9.00% .

計算値 : C, 44.34 ; H, 3.28 ; N, 9.12% .

両錯体は、 0.15mol/dm^3 の $\text{Na}_2[\text{Sb}_2(\text{d-tart})_2]$ 水溶液を溶離剤とするSP-Sephadexカラムクロマト ($\phi 2.2 \times 130\text{cm}$) で、1対の対掌体に分割された。 $(-)_589$ 異性体が遅れて溶離された。3章2節で述べた $(-)_589 - [\text{Cr}(\text{phen})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ と同様の方法で、それぞれの溶出液から光学活性錯体を過塩素酸塩として単離した。

$(-)_589 - [\text{Cr}(\text{bpy})(\text{phen})(\text{bpdo})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

元素分析値 : C, 43.15 ; H, 2.74 ; N, 9.41% .

計算値 : C, 43.04 ; H, 2.93 ; N, 9.41% .

$(-)_589 - [\text{Cr}(\text{bpy})(\text{phen})(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

元素分析値 : C, 44.13 ; H, 2.98 ; N, 9.10% .

計算値 : C, 44.34 ; H, 3.28 ; N, 9.12% .

3・5・2 結果と考察

$[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{phen})(\text{L})]^{3+}$ と $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{L})]^{2+}$ ($\text{L} = \text{bpdo}, 3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$) は、1e1 とobの可能な配座ジアステレオ異性体の内、いずれもどちらか一方だけが生成していた。 $(\text{bpy})(\text{phen})$ 錯体は、 $\text{Na}_2[\text{Sb}_2(\text{d-tart})_2]$ を用いたSP-Sephadexカラムで分割された。一方、 $(\text{acac})(\text{bpy})$ 錯体は、この方法ではほとんど分割されなかったが、 Na_2SO_4 水溶液を溶離剤とするSP-Sephadexカラムで1対の対掌体に分割された。このように、アキラルな溶離剤を用いたSephadexカラムクロマトで、対掌体が分割された錯体はこれまでほとんど知られていなかった^{229,230}。

$(-)_589 - [\text{Cr}(\text{bpy})(\text{phen})(\text{L})]^{3+}$ と $(+)_546 - [\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{L})]^{2+}$ の、吸収とCDスペクトル (水溶液) をそれぞれ図3.5-1と図3.5-2に示した。スペクトルデータは表3.5にまとめた。それぞれのbpdo錯体と $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体の吸収スペクトルは、全波長領域でよく一致している。 $(\text{acac})(\text{bpy})$ 錯体は約 19000cm^{-1} 、 $(\text{bpy})(\text{phen})$ 錯体は約 21000cm^{-1} に第I吸収帯を示し、いずれも低波数側に肩が見られる。紫外領域の吸収スペクトルは、

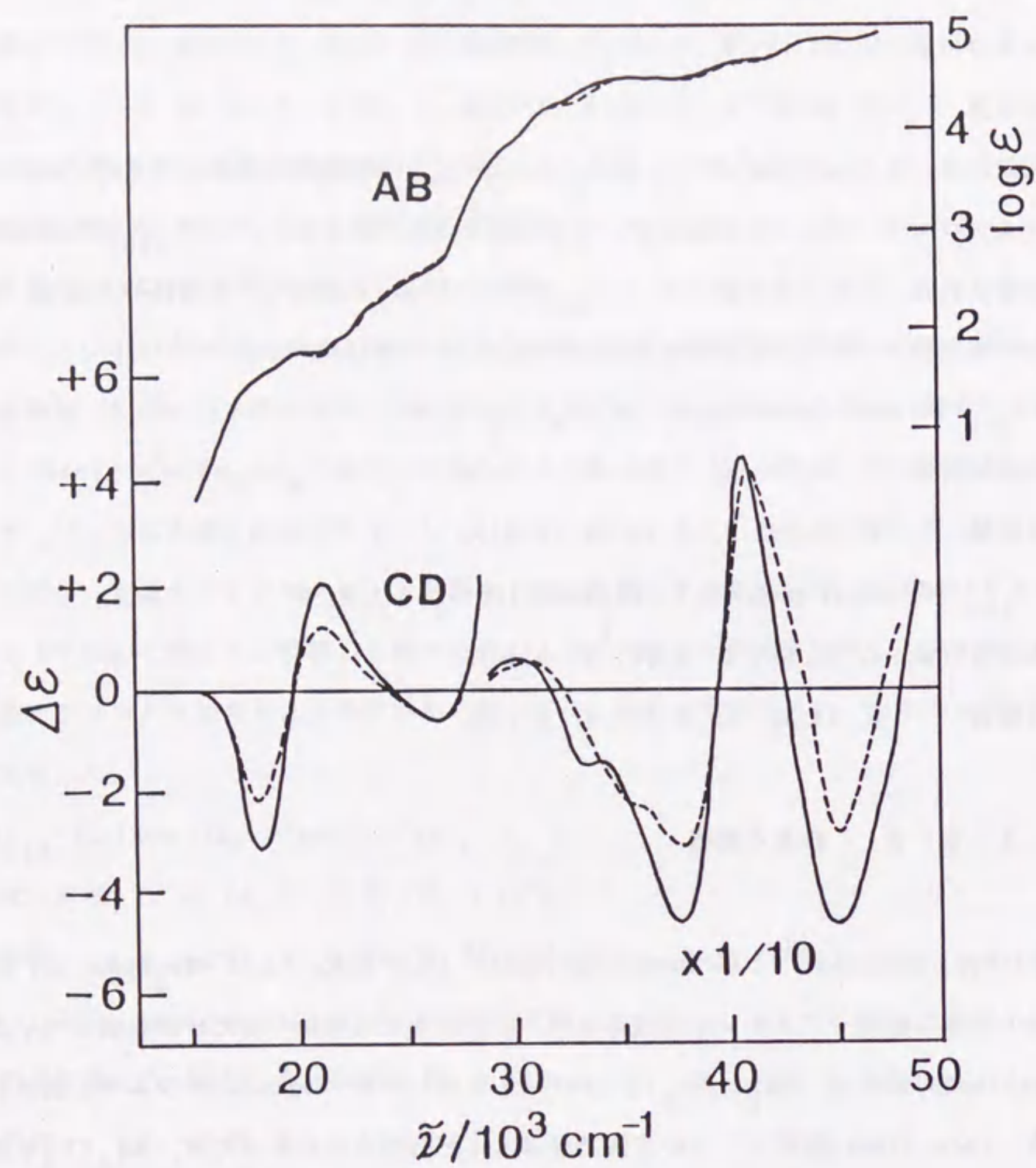


図3.5-1 $(-)_589-[Cr(bpy)(phen)(S-3,3'-Me_2bpdo)]^{3+}$ (——) と $(-)_589-[Cr(bpy)(phen)(bpdo)]^{3+}$ (----) の吸収とCDスペクトル

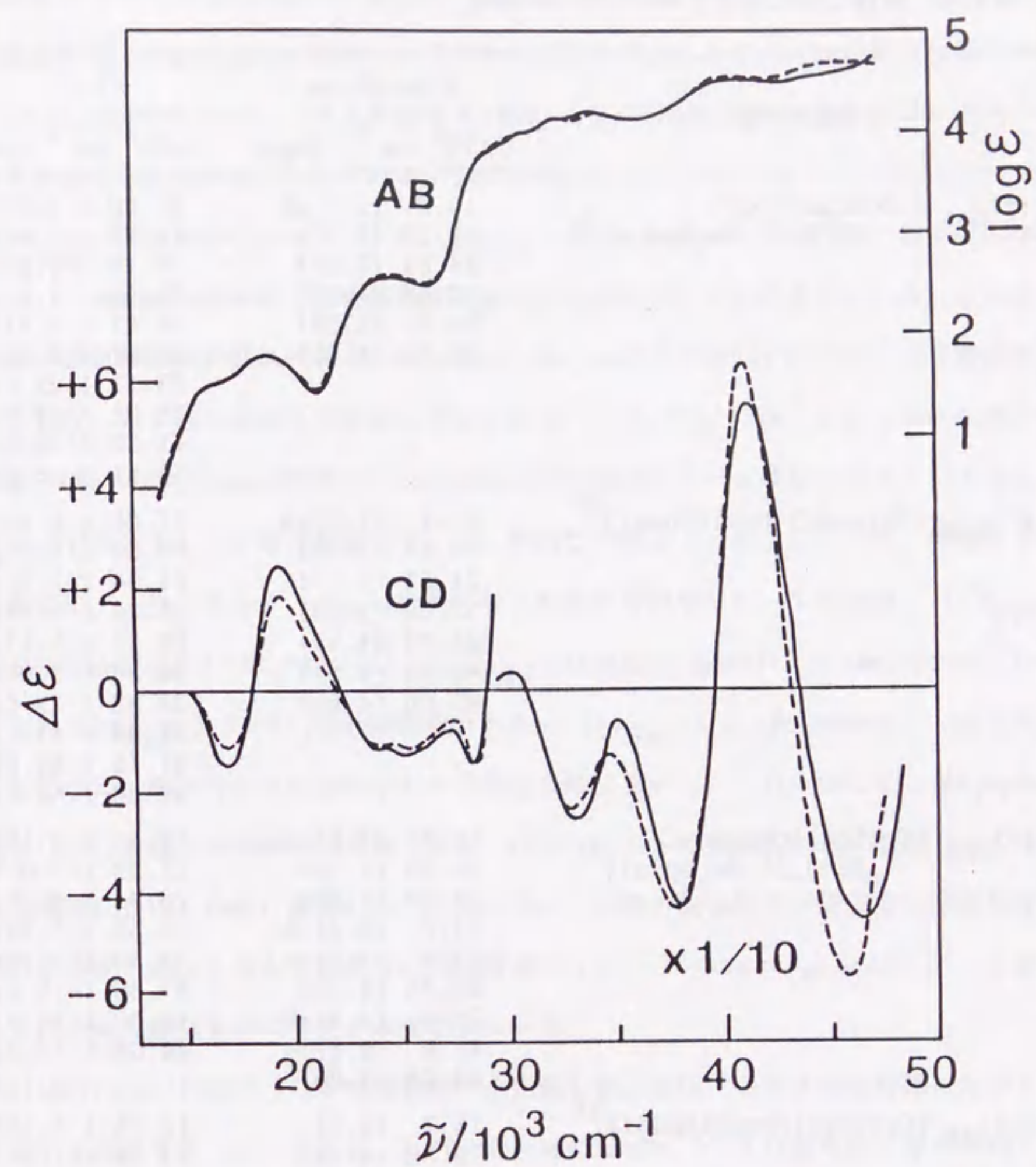


図3.5-2 $(+)_546-[Cr(acac)(bpy)(S-3,3'-Me_2bpdo)]^{2+}$ (——) と $(+)_546-[Cr(acac)(bpy)(bpdo)]^{2+}$ (----) の吸収とCDスペクトル

表 3.5 吸収とCDスペクトルデータ (水溶液)

Complexes	Absorption		CD	
	$\epsilon/10^3 \text{ cm}^{-1} (\log \epsilon)$		$\Delta\epsilon/10^3 \text{ cm}^{-1} (\Delta\epsilon)$	
$(+)\text{}_{546}^{-}[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpy})-(\text{S}-3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})]^{2+}$	16.9	(1.5)sh	17.50	(-1.47)
	19.23	(1.77)	19.53	(+2.48)
	24.81	(2.57)	24.10	(-1.09)
	32.63	(4.12)	25.45	(-1.21)
	34.13	(4.20)	28.41	(-1.47)
	40.82	(4.51)	30.21	(+4.44)
			33.17	(-25.6)
			38.02	(-42.7)
			41.32	(+56.3)
			46.51	(-45.4)
$(+)\text{}_{546}^{-}[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{bpdo})]^{2+}$	17.1	(1.5)sh	17.06	(-1.14)
	19.27	(1.76)	19.53	(+1.89)
	24.81	(2.57)	24.04	(-1.12)
	32.63	(4.13)	25.25	(-1.14)
	34.84	(4.14)	28.37	(-1.47)
	40.82	(4.54)	30.30	(+3.99)
	45.66	(4.66)	32.89	(-23.6)
			37.88	(-43.1)
			41.15	(+64.6)
			46.08	(-57.8)
$(-)\text{}_{589}^{-}[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{phen})-(\text{S}-3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})]^{3+}$	18.7	(1.6)sh	18.35	(-3.16)
	20.70	(1.76)	21.32	(+2.05)
	22.30	(1.89)	26.74	(-0.69)
	24.0	(2.2)sh	30.30	(+5.31)
	32.5	(4.2)sh	33.33	(-15.0)
	35.78	(4.46)	37.66	(-46.8)
	38.0	(4.5)sh	40.82	(+45.0)
	41.0	(4.6)sh	44.84	(-47.0)
	44.64	(4.80)		
$(-)\text{}_{589}^{-}[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{phen})(\text{bpdo})]^{3+}$	18.7	(1.5)	18.25	(-2.13)
	20.88	(1.78)	21.28	(+1.24)
	22.35	(1.93)	26.67	(-0.60)
	24.0	(2.3)sh	30.72	(+4.48)
	32.5	(4.2)sh	31.40	(+4.42)
	35.97	(4.51)	35.7	(-24)sh
	37.45	(4.50)	37.74	(-31.4)
	41.2	(4.6)sh	40.98	(+41.6)
	44.84	(4.82)	45.15	(-28.3)

sh: Shoulder.

どの錯体も3つの異なる配位子の吸収帯が重なり、複雑なパターンを示している。しかし紫外領域では、(bpy)(phen)錯体のスペクトルはビス(bpy)とビス(phen)錯体(3章2節)の、(acac)(bpy)錯体のスペクトルはビス(bpy)とビス(acac)錯体(3章3節)のスペクトルを平均化したものに、それぞれよく似ている。

$(-)\text{}_{589}^{-}[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{phen})(\text{L})]^{3+}$ と $(+)\text{}_{546}^{-}[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{L})]^{2+}$ の、各々のbpdo錯体と $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体は、全波長領域でほぼ同じCDスペクトルを示している。これら錯体の第I吸収帯領域のCDスペクトルは、 $\Delta(\delta)-[\text{Cr}(\text{phenまたはbpy})_2(\text{L})]^{3+}$ (3章3節)と似ており、いずれの錯体も Δ 配置と考えられる。一方、 35000cm^{-1} よりも高波数側の紫外領域では、(bpy)(phen)錯体と(acac)(bpy)錯体のCDパターンは互いによく似ており、ジオキシド(L)キレート環の配座(δ , λ)が同じであることを示している。配座を帰属するために、これらの $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体から配位子を回収した。その結果、 $(+)\text{}_{546}^{-}[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpy})(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})]^{2+}$ と $(-)\text{}_{589}^{-}[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{phen})(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})]^{3+}$ から、いずれも $(+)\text{}_{589}^{-}3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ が回収された。 $(+)\text{}_{589}^{-}3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ は、2章2節で示したように、特異的に δ 配座のキレート環を形成するので、これらの $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体は $\Delta(\delta)$ 、すなわちob構造に帰属できる。CDスペクトルの類似性から、それぞれのbpdo錯体も同様に $\Delta(\delta)$ (ob)に帰属した。このように、本節の混合配位子錯体ではob異性体が特異的に生成した。これらの錯体は、1e1構造の $\Delta(1)-[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{bpdo})]^{+}$ (3章3節)とはかなり異なるCDスペクトルを示している。

$[\text{Cr}(\text{bpy})(\text{phen})(\text{bpdo})]^{3+}$ がob異性体のみ生成したことは、3章2節と同様に分子モデルを用いて考察することができる。 $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{bpdo})]^{2+}$ もob異性体だけが生成したが、1e1異性体のみが生成した $[\text{Cr}(\text{acac})_2(\text{bpdo})]^{+}$ (3章3節)とは異なる立体選択性を示している。分子モデルで考察すると、(acac)(bpy)錯体のbpdoキレート環は、bpyキレート環との立体反発によってob型が安定と思われる(3章2節)。一方、acacキレート環では、1e1とob型のどちらのbpdoキレート環とも極端な接近は見られなかった(3章3節)。このような立体的な要因によって、 $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{bpdo})]^{2+}$ ではob異性体が選択的に生成したものと思われる。

これらの(bpy)(phen)錯体と(acac)(bpy)錯体は、水溶液中で異性化もラセミ化もしなかった。また、これまでに述べた $[\text{Cr}(\text{L})_2(\text{bpdo})]^{n+}$ ($\text{L}=\text{en, bpy, phen, acac}^-$)も、

同様であった。それに対し、 $[\text{Cr}(\text{L})(\text{bpdo})_2]^{n+}$ ($\text{L} = \text{acac}^-$, ox^{2-} , mal^{2-}) は水溶液中で $1e1_2$ から $1e1 \cdot ob$ 構造に、 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ は水溶液中で $1e1_2 \cdot ob$ から $1e1_3$ 構造に異性化し、いずれもラセミ化した。この結果は、モノ(bpdo)錯体はラセミ化しにくく、ビス(bpdo)やトリス(bpdo)錯体は水溶液中でラセミ化しやすいことを示しているように見える。しかし、3章1節で述べたように、 $[\text{Cr}(\text{en})(\text{bpdo})_2]^{3+}$ は $1e1_2$ 異性体の特異的に生成し、水溶液中で異性化もラセミ化もしなかった。このことから、配座ジアステレオ異性体の間で異性化しにくいbpdo錯体、つまりbpdoキレート環の配座が反転しにくい錯体は、ラセミ化もしにくいのではないと思われる。

3・6 2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシドまたはその3,3'-ジメチル誘導体を 含むコバルト(Ⅲ)の混合配位子錯体の立体選択性とラセミ化反応

1章でも述べたが、 $[\text{Co}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3$ はこれまでに知られた唯一のCo(Ⅲ)のbpdo錯体であった¹⁰⁹⁾。しかし、この錯体は水溶液中で徐々に配位子解離し、Co(Ⅲ)はCo(Ⅱ)に還元された。これまでの研究では、Co(Ⅲ)に対するbpdoの配位力は水と同程度かそれよりも弱く、bpdoのCo(Ⅲ)錯体は合成が難しいと述べられてきた^{78, 109, 111)}。配位子場安定化エネルギー(CFSE)⁸⁴⁾から予測されるように、弱い配位子場ではコバルトの酸化数は3+よりも2+が安定であり、例えば水溶液中の $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ は、水から酸素を遊離して容易に $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ となる。しかし、このように配位力が弱い水でも、 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ ²³¹⁾や $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ ²³²⁾など、配位力の強い配位子が共存すれば安定なCo(Ⅲ)錯体を形成することが知られていた。このことは、bpdoを含むCo(Ⅲ)錯体も、このような配位力が強い配位子との混合配位子錯体として得られる可能性を示唆した。そこで、en, tn, 及びtren(2,2',2''-トリアミノトリエチルアミン)を用い、 $[\text{Co}(\text{N})_4(\text{bpdo})]^{3+}$ 型の錯体の合成を試みた。ビス(en)とビス(tn)錯体には、 $1e1$ と ob の配座ジアステレオ異性体が可能である。一方、tren錯体にはキレート環の配置(Δ , Λ)による不斉が存在しないので、このようなジアステレオ異性体はなく、bpdoキレート環の配座(δ , λ)による1対の対掌体(アトロプ異性体)が可能である。

3・6・1 実験

[1] $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ と $[\text{Co}(\text{tn})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ の合成と光学分割

bpdo $\cdot\text{H}_2\text{O}$ の1.65g(8mmol)と、cis- $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ ²³³⁾の1.43g(5mmol)あるいはtrans- $[\text{CoCl}_2(\text{tn})_2]\text{Cl}$ ²³⁴⁾の1.57g(5mmol)を含む50cm³の希過塩素酸(10^{-2}mol/dm^3)溶液を、60℃で3時間攪拌した。反応溶液に2.5g(20mmol)の NaClO_4 を加え、氷浴中で冷やすと赤紫色結晶が析出した。この結晶には $[\text{Co}(\text{en}$ または $\text{tn})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_3$ が少量混在していたので、 0.5mol/dm^3 のNaCl水溶液(pH2)を溶離剤とするSP-Sephadexカラム($\phi 3 \times 100\text{cm}$)を用いて精製した。カラムから先に溶離した赤紫色の溶出液を集め、

20dm³の10⁻²mol/dm³希塩酸で希釈し、再びSP-Sephadexカラム(φ 3×8cm)に通した。吸着した錯体を2mol/dm³のNaCl水溶液(pH2)で溶離し、溶出液に2.5gのNaClO₄を加えて水浴中で冷却すると、赤紫色結晶が得られた。少量の10⁻²mol/dm³の過塩素酸(60℃)から再結晶し、少量の冷水、次にメタノールで洗い、デシケータ(P₄O₁₀)内で乾燥した。

[Co(en)₂(bpdo)](ClO₄)₃・0.5H₂O : 収量 2.2g (65%)。

元素分析値 : C, 24.97 ; H, 3.80 ; N, 12.34%。

計算値 : C, 24.92 ; H, 3.74 ; N, 12.46%。

[Co(tn)₂(bpdo)](ClO₄)₃・3H₂O : 収量 2.1g (56%)。

元素分析値 : C, 25.88 ; H, 4.57 ; N, 11.21%。

計算値 : C, 25.70 ; H, 4.58 ; N, 11.24%。

両錯体は、0.25mol/dm³のNa₂[Sb₂(d-tart)₂]水溶液を溶離剤とするSP-Sephadexカラム(φ 2.2×130cm)で、1対の対掌体に分割された。en錯体では(+)₅₈₉異性体、tn錯体では(-)₅₈₉異性体が、それぞれカラムから先に溶離した。光学活性なen錯体は、3章2節の(-)₅₈₉[Cr(phen)₂(bpdo)]³⁺と同様の方法で過塩素酸塩として単離した。一方、光学活性なtn錯体の過塩素酸塩は水によく溶けたので、次の手順で結晶を単離した。上記のカラムで分離したバンドの溶出液をそれぞれ集め、水で約20倍に希釈して再び短いSP-Sephadexカラム(φ 2.2×3cm)に通し、2mol/dm³のNaClO₄水溶液(pH2, HClO₄)で溶離した。溶出液をデシケータ(P₄O₁₀)内で濃縮すると、光学活性錯体の過塩素酸塩が析出した。両錯体の光学活性体は、10⁻²mol/dm³の希過塩素酸(60℃)から再結晶し、メタノールで洗ってデシケータ(P₄O₁₀)内で乾燥した。

(+)₅₈₉[Co(en)₂(bpdo)](ClO₄)₃

元素分析値 : C, 25.32 ; H, 3.68 ; N, 12.48%。

計算値 : C, 25.26 ; H, 3.63 ; N, 12.62%。

(-)₅₈₉[Co(tn)₂(bpdo)](ClO₄)₃・H₂O

元素分析値 : C, 27.16 ; H, 4.20 ; N, 11.91%。

計算値 : C, 27.00 ; H, 4.25 ; N, 11.81%。

[2] [Co(en)₂(3,3'-Me₂bpdo)]³⁺の合成と光学分割

cis-[CoCl₂(en)₂]Clの0.86g(3.0mmol)と rac-3,3'-Me₂bpdoの0.70g(3.3mmol)を含む10⁻²mol/dm³の希過塩素酸溶液(15cm³)から、前述のbpdo錯体と同様の方法で、目的錯体の過塩素酸塩を赤紫色結晶として単離した。少量の10⁻²mol/dm³の希過塩素酸(60℃)から再結晶し、冷水で洗ってデシケータ(P₄O₁₀)内で乾燥した。収量 : 1.2g (58%)。

[Co(en)₂(rac-3,3'-Me₂bpdo)](ClO₄)₃

元素分析値 : C, 27.86 ; H, 4.14 ; N, 12.08%。

計算値 : C, 27.70 ; H, 4.07 ; N, 12.11%。

この錯体も、前述のbpdo錯体と同様のカラムクロマトで1対の対掌体に分割された。カラムからは、(+)₅₈₉異性体が遅く溶出した。光学活性錯体を過塩素酸塩として単離した。

(+)₅₈₉[Co(en)₂(3,3'-Me₂bpdo)](ClO₄)₃

元素分析値 : C, 27.66 ; H, 4.01 ; N, 12.20%。

計算値 : C, 27.70 ; H, 4.07 ; N, 12.11%。

[3] 光学活性な[Co(en)₂(3,3'-Me₂bpdo)]³⁺からの配位子回収

(+)₅₈₉[Co(en)₂(3,3'-Me₂bpdo)](ClO₄)₃の0.02gを、10⁻²mol/dm³のNaOH水溶液(10cm³)に溶かし、50℃で30分間保った。この溶液をDowex 50W陽イオン交換カラム(H⁺形)、次にDowex 1x8陰イオン交換カラム(OH⁻形)に通して3,3'-Me₂bpdoを回収したところ、(-)₅₈₉-3,3'-Me₂bpdoが得られた。

[4] [Co(tren)(bpdo)]³⁺の合成と光学分割

[CoCl₂(tren)]Cl・H₂O²³⁵⁾の1.65g(5mmol)と、bpdo・H₂Oの2.06g(10mmol)を含む10⁻²mol/dm³の希過塩素酸溶液(30cm³)を70℃で6時間保ち、そこに2.5g(20mmol)のNaClO₄を加えると、赤紫色の過塩素酸塩が析出した。少量の10⁻²mol/dm³の希過塩素酸(60℃)から再結晶し、少量の冷水、次にエタノールで洗ってデシケータ(P₄O₁₀)内で乾燥した。収量 : 1.8g (51%)。

[Co(tren)(bpdo)](ClO₄)₃・H₂O

元素分析値 : C, 27.20 ; H, 3.95 ; N, 12.04%。

計算値 : C, 27.08; H, 3.98; N, 11.84%.

この錯体は, $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{L-cysu})_3]^{136})$ を分割剤とする分別結晶法で, 1対の対掌体に分割された. $[\text{Co}(\text{tren})(\text{bpdo})](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の0.71g(1mmol)を, Dowex 1X8 (Cl^- 形, 3g)を含む 10^{-2}mol/dm^3 の希塩酸 (20cm^3) に加えて室温で1時間攪拌し, 錯体を塩化物の水溶液に換えた. イオン交換樹脂を汙別した液に0.5mmolの分割剤を加え, 析出した塩化銀の白色結晶を汉別し, 汉液を氷冷すると赤橙色のジアステレオ塩が析出した. 得られたジアステレオ塩を冷水で洗い, Dowex 1X8 (Cl^- 形, 5g)を含む氷冷した 10^{-2}mol/dm^3 の希塩酸 (10cm^3) に加えて1分間攪拌した. イオン交換樹脂をすばやく汉別し, その汉液に2gの NaClO_4 を加えると赤紫色結晶が析出した. 結晶を少量の冷水, 次にメタノールで洗ってデシケーター (P_4O_{10}) 内で乾燥した. 収量: 0.3g. 錯体の希塩酸溶液 (pH2)は負の旋光性 (589nm) を示したが, 速やかに活性を失った.

(-) $_{589}[\text{Co}(\text{tren})(\text{bpdo})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

元素分析値: C, 26.21; H, 4.08; N, 11.70%.

計算値 : C, 26.41; H, 4.16; N, 11.55%.

3・6・2 結果と考察

3種の $[\text{Co}(\text{N})_4(\text{bpdo})]^{3+}$ ($\text{N}=\text{en}, \text{tn}, \text{tren}$) は, 対応するジクロロ錯体とbpdoを酸性水溶液中で加熱すると, 容易に生成した. いずれも過塩素酸塩として単離した. これらの錯体は酸性の水溶液中では安定であったが, 中性あるいは塩基性水溶液中では徐々にbpdoが解離した. 酸性水溶液中では, 光にたいしても安定であった.

図3.6-1に, $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{bpdo})]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{tn})_2(\text{bpdo})]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{tren})(\text{bpdo})]^{3+}$, 及びフリーのbpdoの ^{13}C NMRスペクトル (10^{-2}mol/dm^3 重塩酸中) を示した. 約20~60 ppm領域はジアミンまたはtrenのメチレン炭素, 約130~150ppm領域はbpdoのピリジン炭素によるシグナルに帰属した. ビス(en)とビス(tn)錯体には, 1elとobの配座ジアステレオ異性体が可能であるが, これら錯体のNMRスペクトルは, 一方の異性体のみが生成しているか, またはbpdoキレート環の配座がNMRタイムスケールよりも速く反転 ($\delta \rightleftharpoons \lambda$) しているか, のいずれかであることを示している. しかしすでに述べたように, 種々のCr(III)

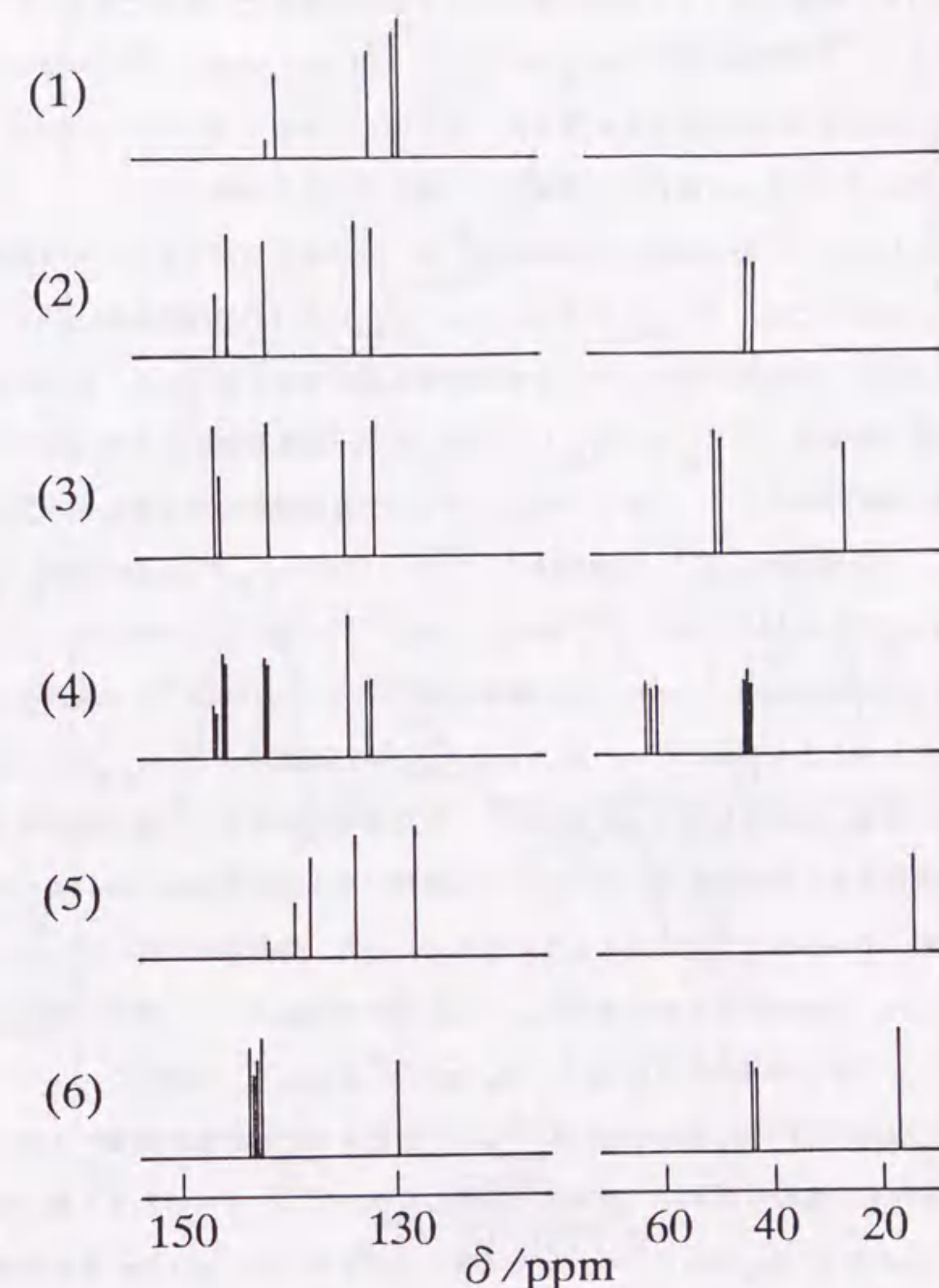


図3.6-1 配位子とCo(III)錯体の ^{13}C NMRスペクトル (10^{-2}mol/dm^3 の重塩酸中, TMS). (1) bpdo, (2) $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{bpdo})]^{3+}$, (3) $[\text{Co}(\text{tn})_2(\text{bpdo})]^{3+}$, (4) $[\text{Co}(\text{tren})(\text{bpdo})]^{3+}$, (5) 3,3'- Me_2bpdo , (6) $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{rac-3,3'-Me}_2\text{bpdo})]^{3+}$

錯体のbpdoキレート環の反転は、NMRのタイムスケールと比べればいずれもはるかに遅く、これらのCo(III)錯体のキレート環だけがきわめて速く反転していることは考えにくい。分子モデルを用いて考察すると、3章1節で述べた $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ と同様に、これらのCo(III)錯体も1e1構造が安定に見える。以上のことから、 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ と $[\text{Co}(\text{tn})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ も1e1異性体が選択的に生成していると結論した。

$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ と $[\text{Co}(\text{tn})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ は、カラムクロマト法で1対の対掌体に分割された。図3.6-2は、 $(+)\text{589}$ ビス(en)と $(-)\text{589}$ ビス(tn)錯体の吸収とCDスペクトルである(表3.6)。両錯体の吸収スペクトルは全波長領域でよく似ている。約 20000cm^{-1} の吸収帯を第I吸収帯(${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$)に帰属したが、低波数側にいずれも肩を示した。これらの第I吸収帯の分裂を、これまでに知られていた関連錯体の第I吸収帯の極大位置(括弧内)、 $[\text{Co}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ (14900cm^{-1})¹⁰⁹、 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (21410cm^{-1})²³⁶、及び $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ (20490cm^{-1})²³⁷から、山寺則²¹⁷に基づいて予測した。ビス(en)錯体では 18200 と 19800cm^{-1} 、ビス(tn)錯体では 17700 と 19100cm^{-1} に分裂が予測され、実測のスペクトルとよく対応した。一方、 $(+)\text{589}$ ビス(en)錯体と $(-)\text{589}$ ビス(tn)錯体のCDスペクトルは、全波長領域でよく似ており、両錯体がbpdoキレート環の配座を含めて同じ絶対配置であることを示している。これらの錯体は第I吸収帯領域で強い正のCD帯を示し、 Λ 配置、すなわち $\Lambda(\delta)(1e1)$ のように見えた。一方、紫外領域のCDパターンは、前節までのCr(III)のbpdo錯体との比較から、これら錯体のbpdoキレート環が λ 配座であることを示唆した。そこで $[\text{Co}(\text{en})_2(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})]^{3+}$ を合成し、比較した。

$[\text{Co}(\text{en})_2(\text{rac-3,3'}\text{-Me}_2\text{bpdo})](\text{ClO}_4)_3$ は、対応するbpdo錯体と同様の方法で得られた。この錯体も、酸性水溶液中では配位子解離しなかった。フリーの $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ と $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{rac-3,3'}\text{-Me}_2\text{bpdo})]^{3+}$ の ${}^{13}\text{C}$ NMRスペクトル(10^{-2}mol/dm^3 重塩酸中)を図3.6-1に示す。すでに2章2節で帰属されていたフリーの $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ のスペクトルと比較し、 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{rac-3,3'}\text{-Me}_2\text{bpdo})]^{3+}$ の 18.1 ppm のシグナルを $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ のメチル基の炭素に帰属した。このNMRスペクトルは、 $3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体もただ1つの異性体、すなわち1e1異性体だけが生成していることを示している。1e1異性体には1対の対掌体 $[\Delta(\lambda), \Lambda(\delta)]$ がある。 $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{rac-3,3'}\text{-Me}_2\text{bpdo})]^{3+}$ は、カラムクロマト法で1対の対掌体に分割された。そして、 $(+)\text{589}$ 異性体から配位子を回収したところ、

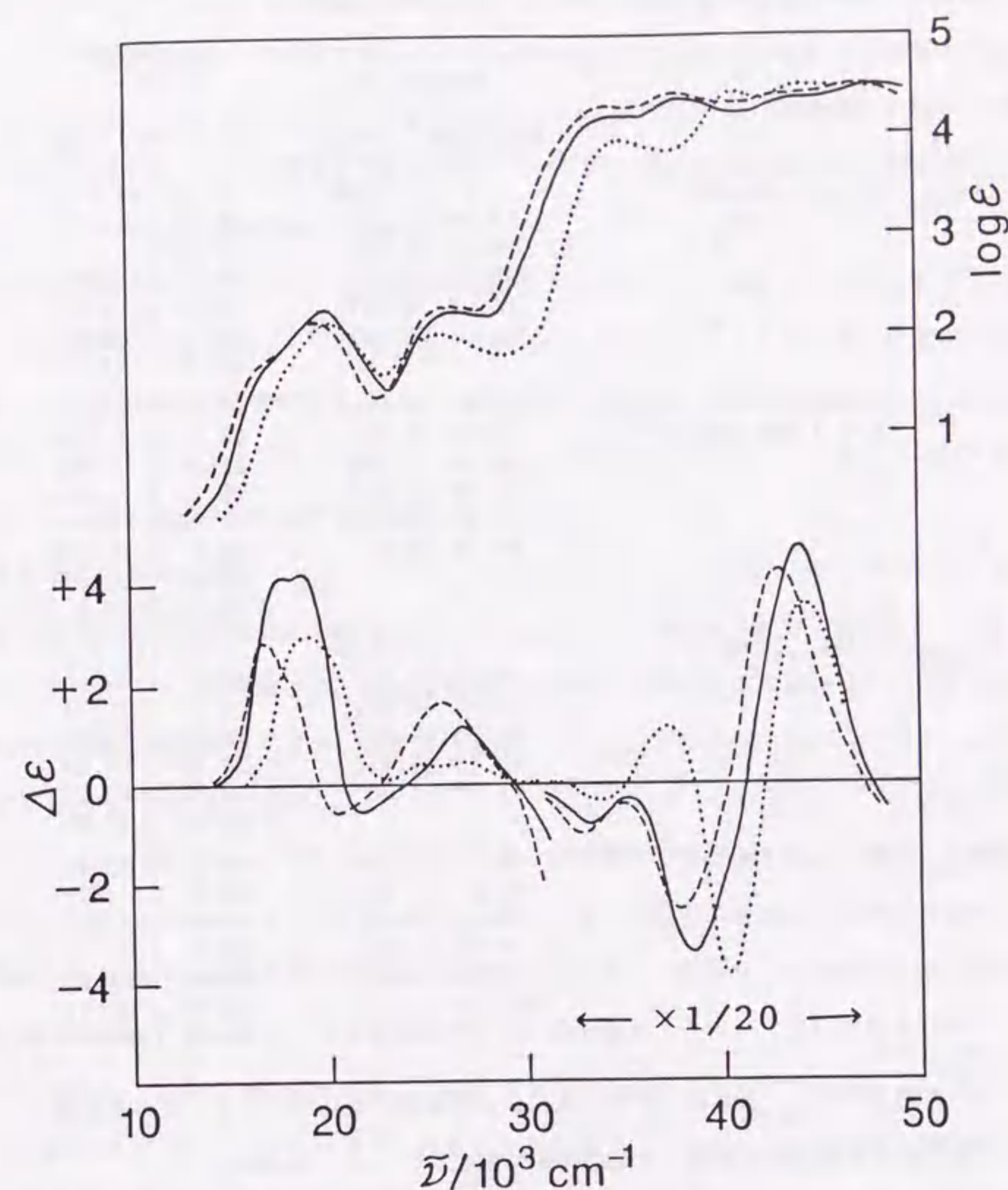


図3.6-2 $(+)\text{589}$ - $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ (——),
 $(-)\text{589}$ - $[\text{Co}(\text{tn})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ (---),
 $(+)\text{589}$ - $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ (·····) の吸収
とCDスペクトル (10^{-2}mol/dm^3 塩酸中)

表3.6 吸収とCDスペクトルデータ (10^{-2}mol/dm^3 の塩酸中)

Complexes	Absorption		CD	
	$\epsilon/10^3\text{ cm}^{-1} (\log\epsilon)$		$\Delta\epsilon/10^3\text{ cm}^{-1} (\Delta\epsilon)$	
$(+)\text{}_{589}\text{[Co(en)}_2\text{(bpdo)]}^{3+}$	17.8	(1.8)sh	17.61	(+4.15)
	19.96	(2.26)	18.83	(+4.24)
	26.63	(2.24)	21.67	(-0.57)
	34.79	(4.22)	26.77	(+1.15)
	38.02	(4.36)	33.06	(-16.9)
	48.08	(4.52)	38.31	(-69.6)
$(+)\text{}_{589}\text{[Co(en)}_2\text{(R-3,3'-Me}_2\text{bpdo)]}^{3+}$	17.5	(1.8)sh	17.39	(+4.61)
	19.98	(2.20)	18.5	(+3.7)sh
	26.81	(2.26)	21.37	(-0.79)
	33.84	(4.21)	26.74	(+1.33)
	37.91	(4.31)	31.95	(+0.88)
	48.78	(4.60)	34.5	(-9.4)sh
$(-)\text{}_{589}\text{[Co(tn)}_2\text{(bpdo)]}^{3+}$	17.6	(1.8)sh	16.94	(+2.83)
	19.36	(2.11)	18.0	(+2.2)sh
	26.28	(2.27)	20.71	(-0.55)
	34.65	(4.27)	26.04	(+1.64)
	37.71	(4.41)	33.00	(-19.8)
	47.04	(4.50)	38.02	(-50.9)
$(+)\text{}_{589}\text{[Co(tren)(bpdo)]}^{3+}$ a)	18.1	(2.1)sh	18.43	(+2.49)
	19.8	(2.24)	22.37	(-0.05)
	26.99	(2.27)	25.38	(+0.37)
	34.72	(4.29)	28.25	(-0.15)
	37.59	(4.40)	33.44	(-33.4)
	47.30	(4.48)	38.76	(-60.8)

a) 実測は $(-)\text{}_{589}$ 異性体。ラセミ化によるCD強度の変化は、ラセミ化速度定数を用いて各波長毎に溶解した直後の値に補正した。sh: Shoulder.

$(-)\text{}_{589}\text{-3,3'-Me}_2\text{bpdo}$ (R配置) が得られた。このR配置の配位子は、特異的に λ 配座のキレート環を形成する(2章2節)。これらのことから、 $(+)\text{}_{589}$ 異性体の絶対配置は $\Delta(\lambda)$ に帰属できる。図3.6-3は、 $(+)\text{}_{589}\text{[Co(en)}_2\text{(R-3,3'-Me}_2\text{bpdo)]}^{3+}$ の吸収とCDスペクトルである。データは表3.6に示した。このR-3,3'-Me₂bpdo錯体の吸収とCDスペクトルは、 $(+)\text{}_{589}\text{[Co(en)}_2\text{(bpdo)]}^{3+}$ と $(-)\text{}_{589}\text{[Co(tn)}_2\text{(bpdo)]}^{3+}$ のスペクトルと全波長領域でよく似ており、これらのbpdo錯体も $\Delta(\lambda)(1el)$ に帰属した。図3.6-2で、 $(+)\text{}_{589}\text{[Co(en)}_2\text{(bpdo)]}^{3+}$ と $(+)\text{}_{589}\text{[Cr(en)}_2\text{(bpdo)]}^{3+}$ (3章1節)の吸収とCDスペクトルを比較した。強度や位置はやや異なるが、両錯体の吸収とCDスペクトルは似たパターンを示している。このことから、 $(+)\text{}_{589}\text{[Cr(en)}_2\text{(bpdo)]}^{3+}$ も $\Delta(\lambda)(1el)$ と考えられ、3章1節の考察が支持された。

Δ 配置に帰属された $(+)\text{}_{589}\text{[Co(en)}_2\text{(bpdo)]}^{3+}$ と $(+)\text{}_{589}\text{[Cr(en)}_2\text{(bpdo)]}^{3+}$ は、いずれも第I吸収帯領域で正のCD帯を示している。一方、その他の配位子を含むCo(III)とCr(III)のビス(en)錯体では、この領域で主成分が正のCDを示した錯体は、これまでの研究で Λ 配置に帰属されてきた。図3.6-4では、 $(+)\text{}_{589}\text{[Co(en)}_2\text{(bpdo)]}^{3+}$ と、これまでに知られていた $\Delta\text{[Co(L)(en)}_2\text{)]}^{3+}$ ($L=\text{C}_3\text{O}_3^{2-}$, ox^{2-} , mal^{2-})²³⁸⁾の吸収とCDスペクトルを比較した。いずれも似た位置に第I吸収帯を示すが、キレート環(L)の員数が4(C_3O_3)、5(ox)、6(mal)となるにつれて、第I吸収帯領域の負のCD強度が減少し、7員キレート環のbpdo錯体では強い正のCDとなっている。この図は、bpdo錯体の第I吸収帯領域のCDには、配置(Δ)よりもbpdoキレート環の配座(λ)が大きな寄与をしていることを示した。これまでの研究でも、テトラメチレンジアミンやその類似配位子^{148,177)}、シス-2-ブテン-1,4-ジアミン²³⁹⁾、あるいはdabp^{196,197)}など、7員キレート環を形成する配位子を含むCo(III)のビス(en)錯体が、いくつか報告されていた。しかし Λ 配置と帰属された錯体は、いずれも第I吸収帯領域で主成分が正のCDを示している。

$\text{[Co(tren)(bpdo)]}^{3+}$ は、 ^{13}C NMRスペクトル(図3.6-1)や模式図(図3.6-5)で明らかのように C_1 対称である。この錯体にはキレート環の配置(Δ , Λ)による不斉はないが、bpdoキレート環の配座(δ , λ)による1対の対掌体(アトロプ異性体)が可能である。この錯体は、 $(+)\text{}_{589}\text{[Co(L-cysu)}_3\text{)]}^{3-}$ を用いた分別結晶法で分割された。しかし、光学活性なtren錯体は室温の水溶液中で速やかに活性を失った。図3.6-6と図3.6-7は、そ

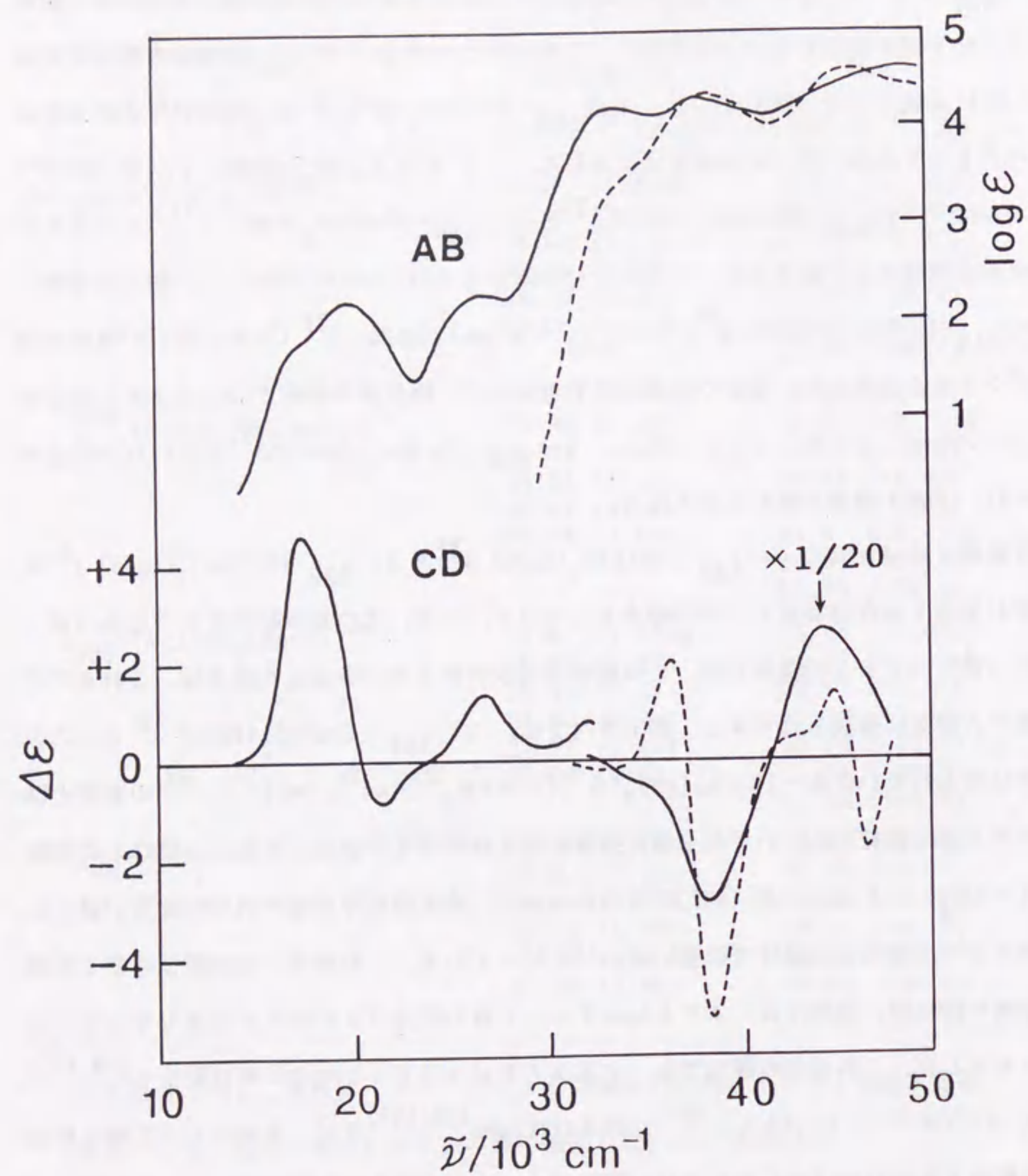


図3.6-3 $(+)\text{[Co(en)}_2\text{(R-3,3'-Me}_2\text{bpdo)]}^{3+}$ (10^{-2} mol/dm^3 塩酸溶液) (——) と R-3,3'-Me₂bpdo (水溶液) (-----) の吸収とCD スペクトル

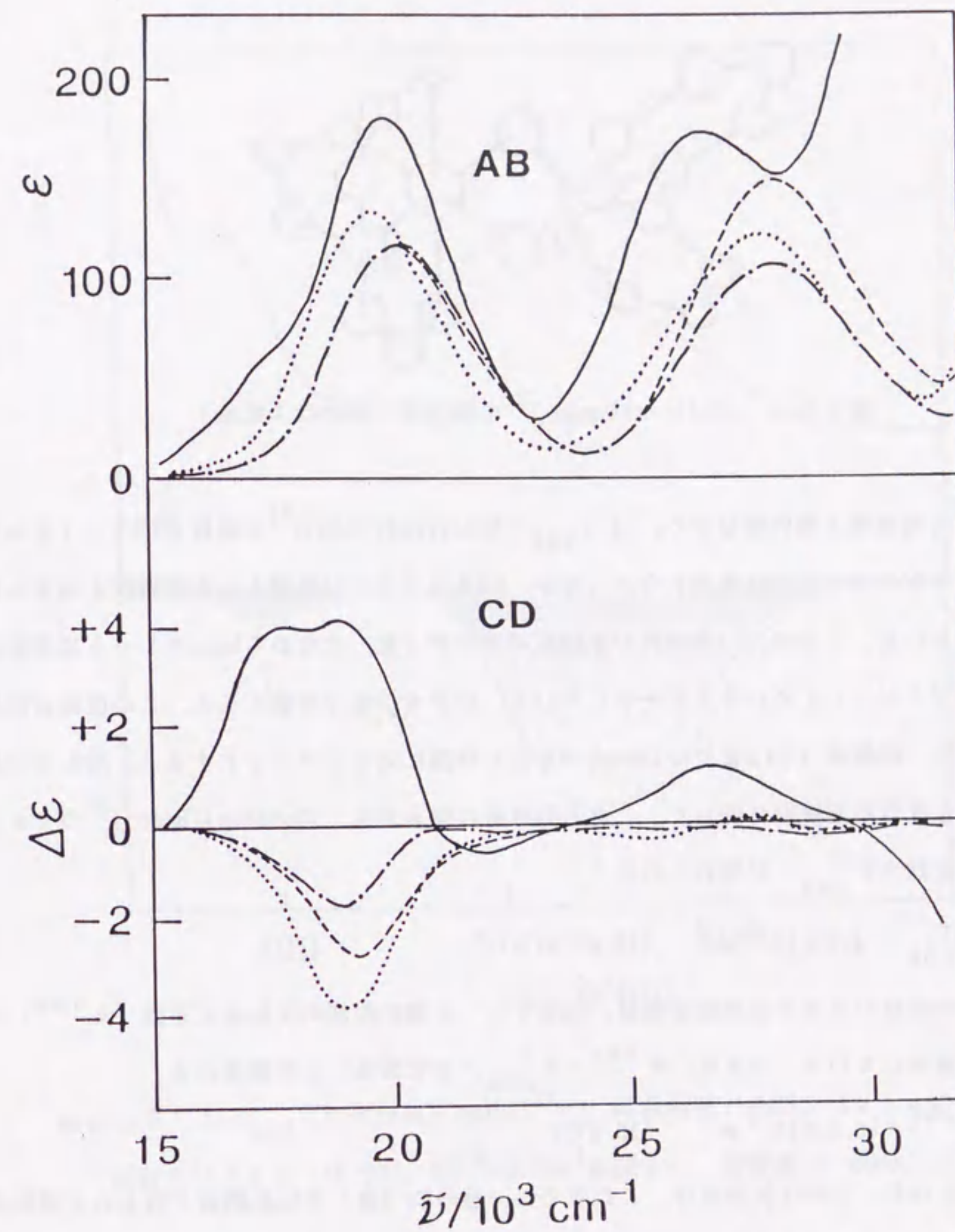


図3.6-4 $(+)\text{[Co(en)}_2\text{(bpdo)]}^{3+}$ (——) 及び $\Delta\text{-[Co(L)(en)}_2\text{)]}^{+}$ の d-d 遷移領域での吸収とCD スペクトル. L = mal²⁻ (·····), ox²⁻ (-----), CO₃²⁻ (.....)

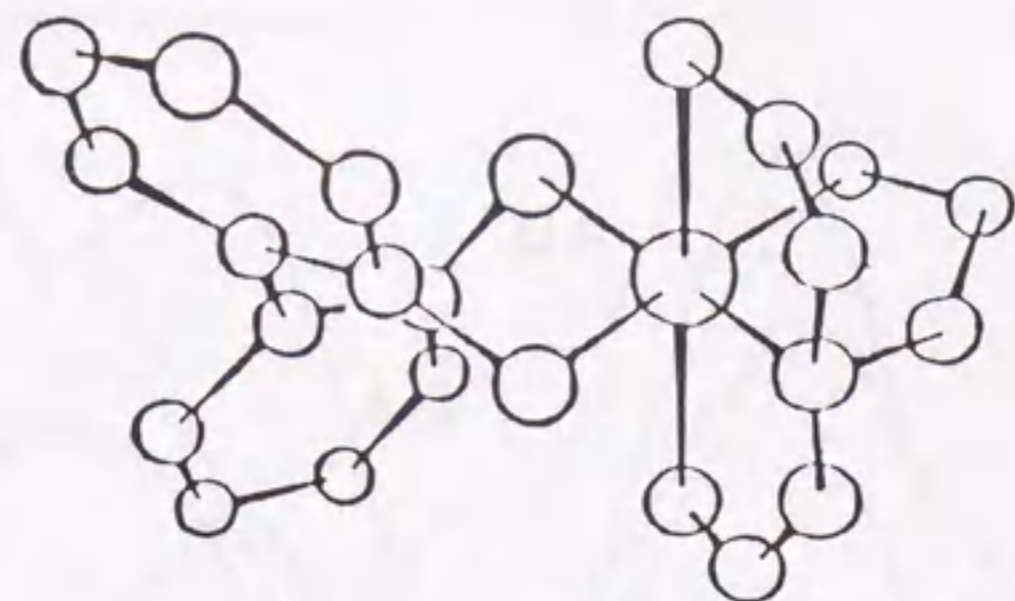


図3.6-5 $[\text{Co}(\text{tren})(\text{bpdo})]^{3+}$ の模式図 (bpdoはλ配座)

れぞれ可視領域と紫外領域での、 $(-)_589 - [\text{Co}(\text{tren})(\text{bpdo})]^{3+}$ の吸収とCDスペクトルである。吸収スペクトルは変化しなかったが、CDスペクトルは時間とともに強度が速やかに減少している。これは、tren錯体が水溶液中でラセミ化、すなわちbpdoキレート環の配座が反転($\delta \rightleftharpoons \lambda$)していることを示している。分子モデルで考察すると、この反転は容易であった。CD強度(540または258nm)の変化を時間に対してプロットすると、図3.6-8のように1次反応速度則に従った。これらの直線の傾きから、 $[\text{Co}(\text{tren})(\text{bpdo})]^{3+}$ のラセミ化速度定数($k_{\text{obs}}^{\text{r}}$)が求められた

$$k_{\text{obs}}^{\text{r}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (10.0^\circ\text{C})$$

このtren錯体のラセミ化速度定数は、bpdoキレート環の配座の反転速度定数(k^{inv})の2倍に相当している。つまり、 $k^{\text{inv}} = k_{\text{obs}}^{\text{r}} / 2$ である。この関係から、

$$k^{\text{inv}} = 0.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (10.0^\circ\text{C})$$

と求められた。この反転速度は、これまでに一連のCr(III)のbpdo錯体で得られた異性化速度と似ている。これら錯体の異性化速度定数($k_{\text{obs}}^{\text{i}}$)は、bpdoキレート環の配座の反転速度定数(k^{inv})に等しい。Cr(III)錯体の異性化速度定数($k_{\text{obs}}^{\text{i}}$)を次に示す。

$$[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+} : k_{\text{obs}}^{\text{i}} = 0.962 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (15.0^\circ\text{C}, 2 \text{ 章 } 1 \text{ 節})$$

$$[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+} : k_{\text{obs}}^{\text{i}} = 0.863 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (10.0^\circ\text{C}, 3 \text{ 章 } 3 \text{ 節})$$

$$[\text{Cr}(\text{ox})(\text{bpdo})_2]^+ : k_{\text{obs}}^{\text{i}} = 1.26 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (10.0^\circ\text{C}, 3 \text{ 章 } 4 \text{ 節})$$

$$[\text{Cr}(\text{mal})(\text{bpdo})_2]^+ : k_{\text{obs}}^{\text{i}} = 0.793 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (10.0^\circ\text{C}, 3 \text{ 章 } 4 \text{ 節})$$

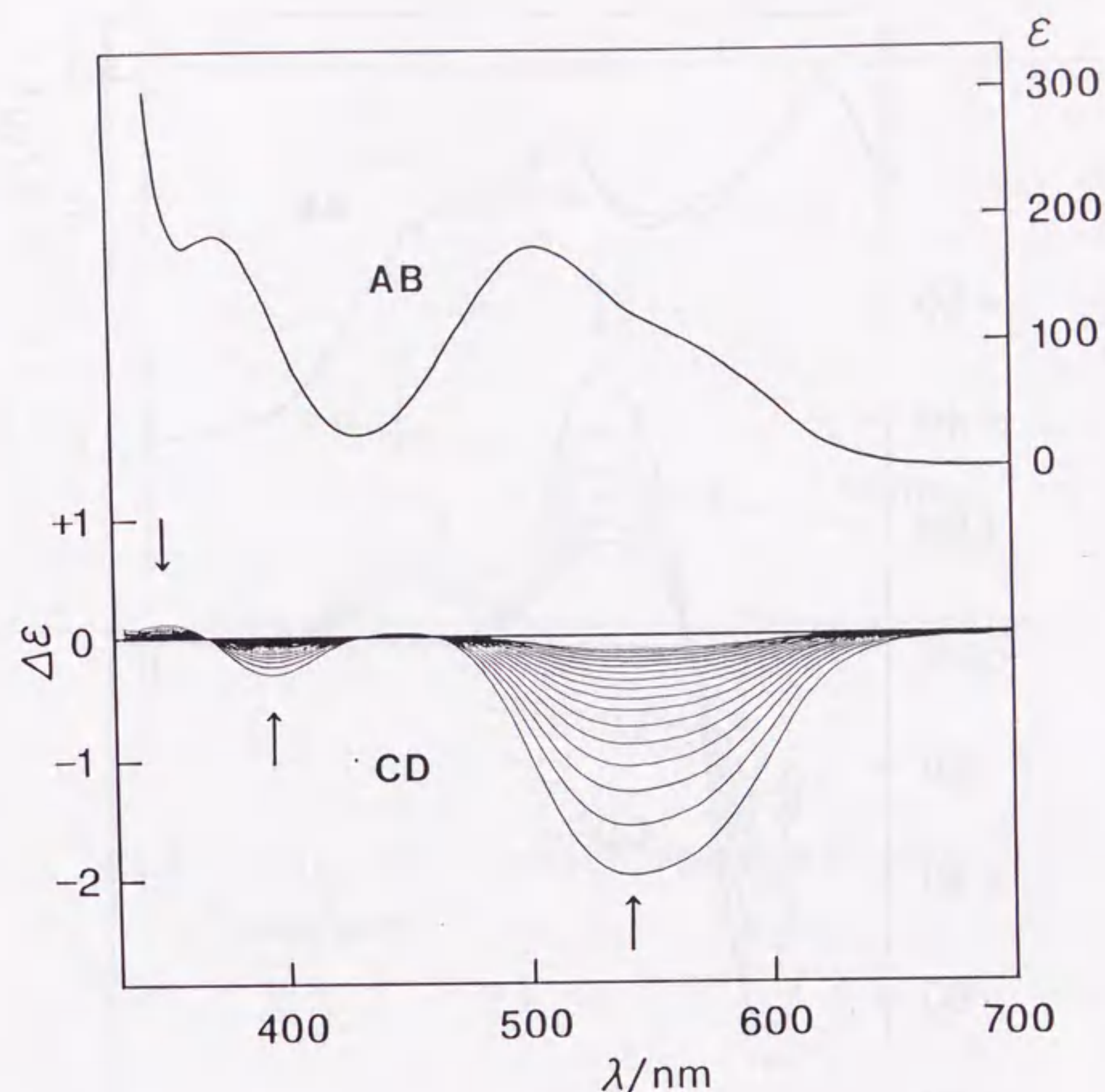


図3.6-6 $(-)_589 - [\text{Co}(\text{tren})(\text{bpdo})]^{3+}$ の、可視領域でのCDスペクトルの変化と吸収スペクトル(10.0℃, 10^{-2} mol/dm^3 塩酸中)。溶解後5~50分, 3分間隔。

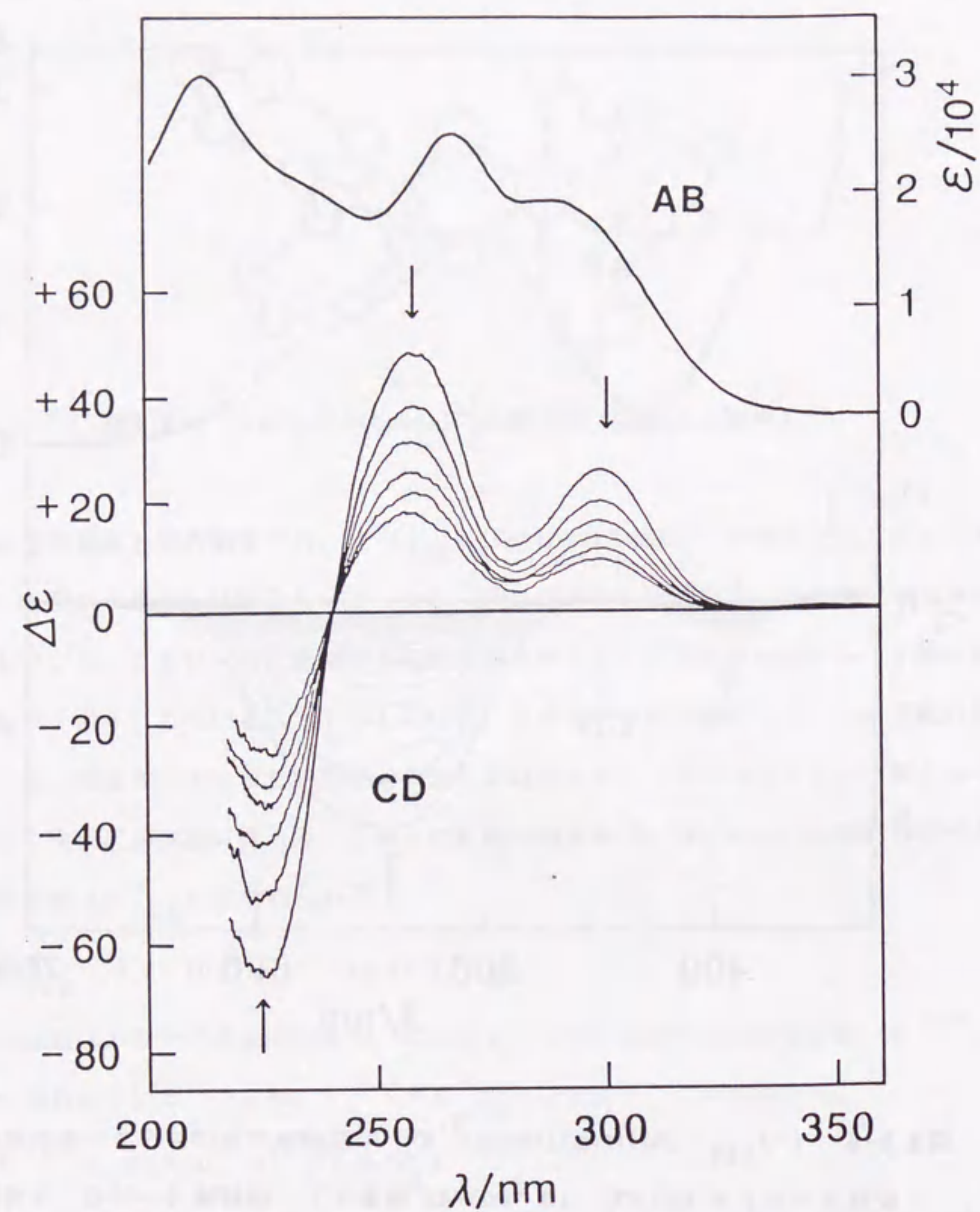


図3.6-7 $(-)_589$ - $[\text{Co}(\text{tren})(\text{bpdo})]^{3+}$ の、紫外領域でのCDスペクトルの変化と吸収スペクトル (10.0°C, 10^{-2} mol/dm^3 塩酸中). 溶解後 5~20分, 3分間隔.

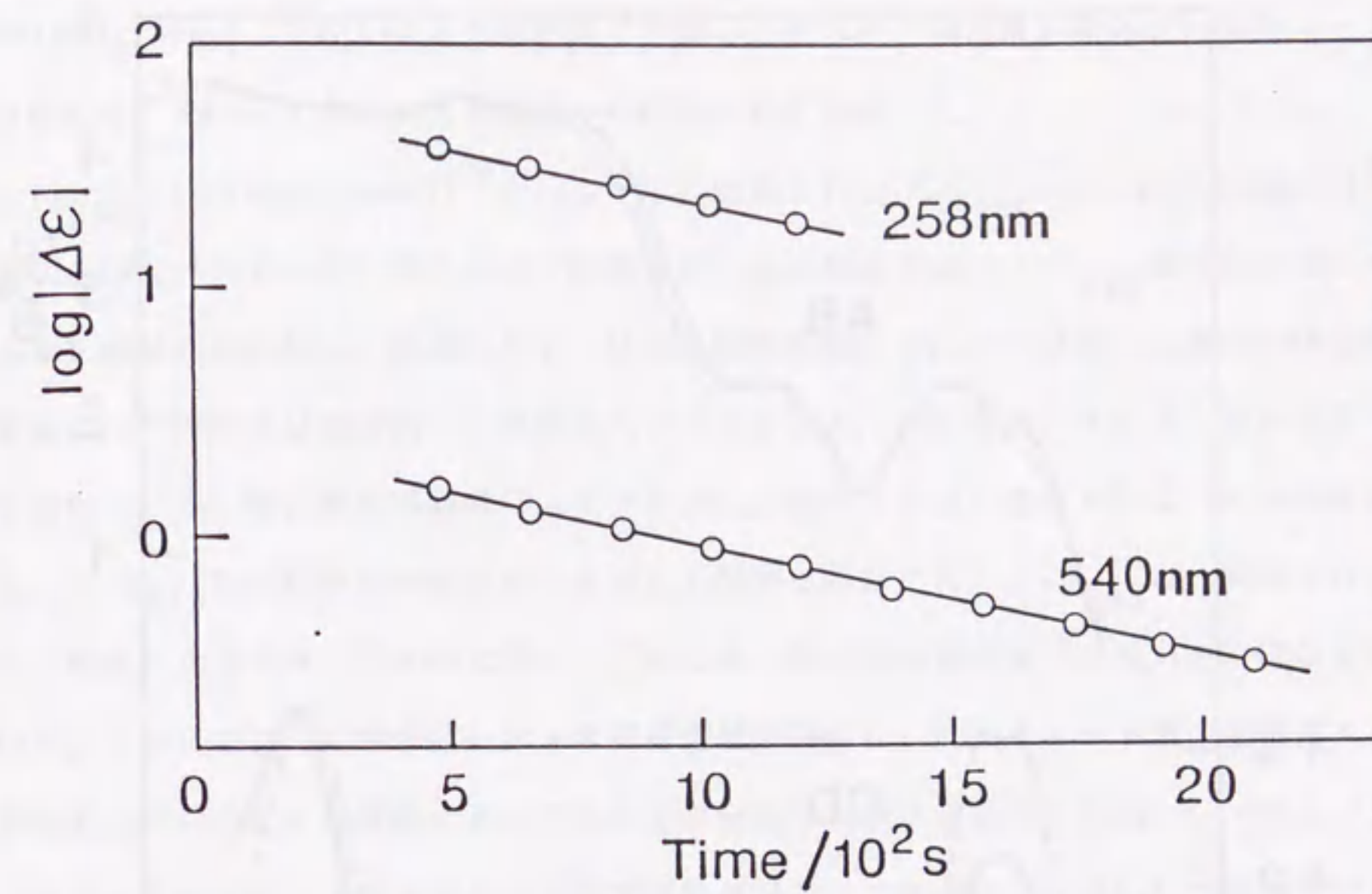


図3.6-8 $(-)_589$ - $[\text{Co}(\text{tren})(\text{bpdo})]^{3+}$ のCD強度の変化 (10.0°C, 10^{-2} mol/dm^3 塩酸中)

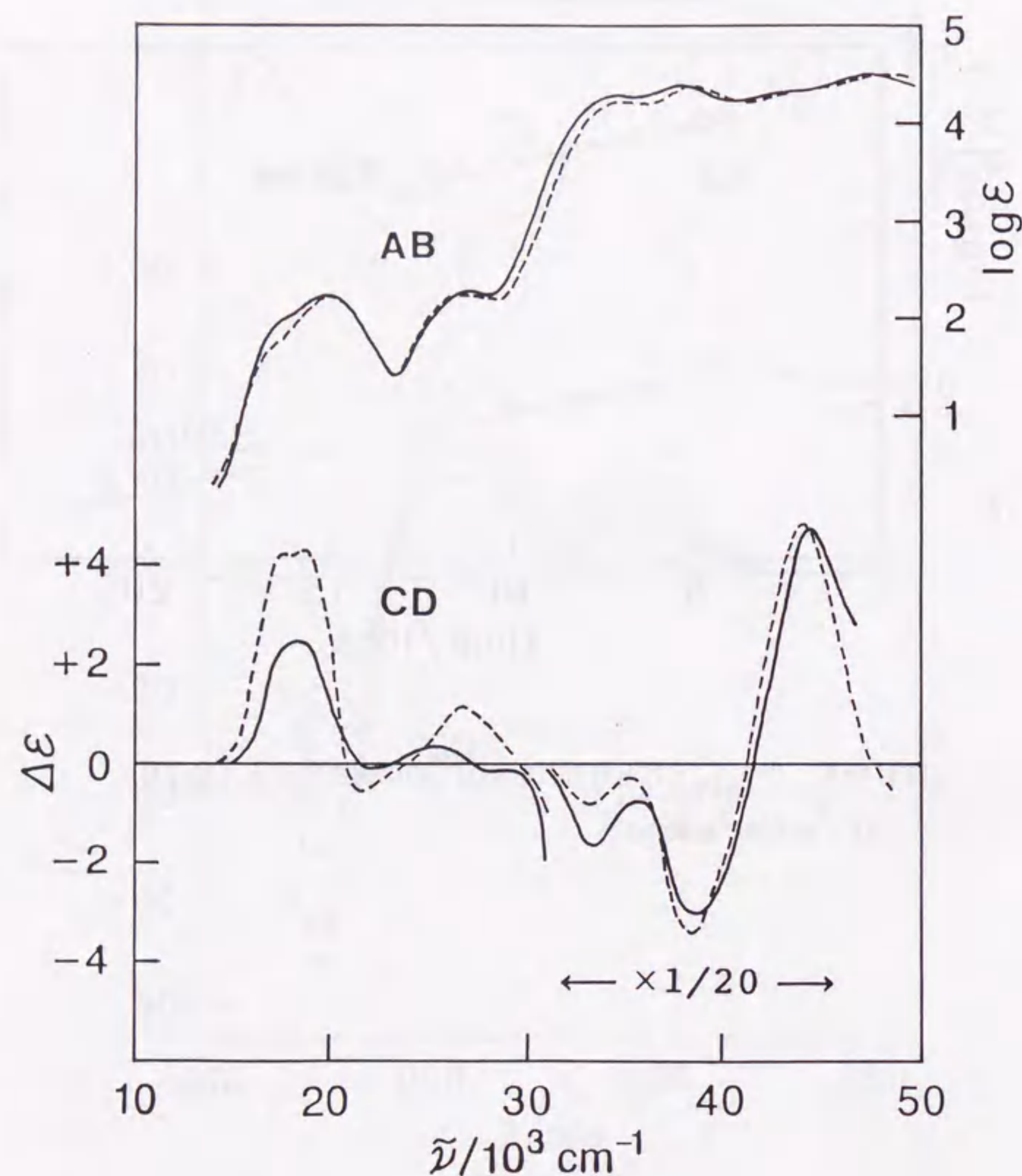


図3.6-9 $(+)_589$ -[Co(tren)(bpdo)]³⁺ (——) と $(+)_589$ -[Co(en)₂(bpdo)]³⁺ (----) の吸収と CD スペクトル (10⁻² mol/dm³ 塩酸中). tren 錯体の CD は、ラセミ化速度定数を用い、各波長毎に溶解した直後の強度に補正してある.

このように bpdo キレート環の配座は、Co(III) 錯体でも反転可能であった。そして、先に [Co(en)₂(bpdo)]³⁺ の NMR スペクトルで予測したように、Co(III) 錯体の bpdo キレート環の反転も、NMR タイムスケールと比べればきわめて遅かった。

$(+)_589$ -[Co(tren)(bpdo)]³⁺ と、Δ(1) に帰属された $(+)_589$ -[Co(en)₂(bpdo)]³⁺ の吸収と CD スペクトルを、図3.6-9 で比較した。tren 錯体では、 $(-)_589$ 異性体の CD スペクトルを対掌的に反転し、前述のラセミ化速度定数を用いて、水に溶解した直後の CD 強度に補正した。両錯体はほぼ同一の吸収スペクトルを示し、CD スペクトルもよく似たパターンを示している。特に紫外領域の CD スペクトルは、強度もほぼ一致している。この類似性から、 $(+)_589$ tren 錯体の bpdo キレート環も λ 配座に帰属した。 $(+)_589$ tren 錯体では、この λ 配座による不斉だけが CD に寄与しているが、第 I 吸収帯領域では強い正の CD を示している。このことは、bpdo 錯体の第 I 吸収帯領域の CD には、bpdo キレート環の配座が大きな寄与をしていることを支持する。これまでの研究で、例えば 2-メチル-1,4-ブタンジアミンなど、7 員キレート環を形成する光学活性なジアミンを含む [Co(NH₃)₄(L)]³⁺ では、キレート環の λ 配座が第 I 吸収帯領域に正の CD を与える、と述べられている¹⁷⁷⁾。これは、bpdo キレート環の λ 配座による寄与と符号は一致している。しかし、bpdo キレート環の配座による tren 錯体の CD への寄与は、これらジアミンキレート環のそれに比べて約 10 倍も大きい。この理由については明らかではないが、ジアミンの 7 員キレート環は非常に柔軟で、種々の配座を採り得るのに対し¹⁷⁷⁾、bpdo キレート環にはあまり柔軟性がないことも、1 つの理由であろう。