

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

一連の $[\text{Cr}(\text{L})(\text{bpdo})_2]^{n+}$ ($\text{L}=\text{bpdo}, \text{acac}^-, \text{ox}^{2-}, \text{mal}^{2-}$) は、水溶液中で異性化しラセミ化した。前章では、これら反応に及ぼす効果を主に立体化学的に考察した。この章では、bpdoの4,4'位誘導体(L)を配位子とするいくつかの $[\text{Cr}(\text{L})_3]^{3+}$ 、及びacac⁻の3位を置換した Xacac^- を配位子とするいくつかの $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ を新たに合成した。前章までの知見と併せて、これら錯体の性質や反応性に及ぼす置換基の電子的効果について述べる。

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

本節では、bpdoの4,4'誘導体、4,4'-X₂bpdo(X=CH₃, CH₃O¹⁸), CH₃CH₂O¹⁸)を用いて、3種の $[\text{Cr}(4,4'\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ を新たに合成した(図4.1-1)。いずれのトリス錯体にも、lel₃, lel₂·ob, lel·ob₂, ob₃の配座ジアステレオ異性体が可能である。これら錯体の性質や水溶液中での反応性を調べ、2章1節で述べた $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ の性質と比較しながら、置換基(X)の効果について述べる。

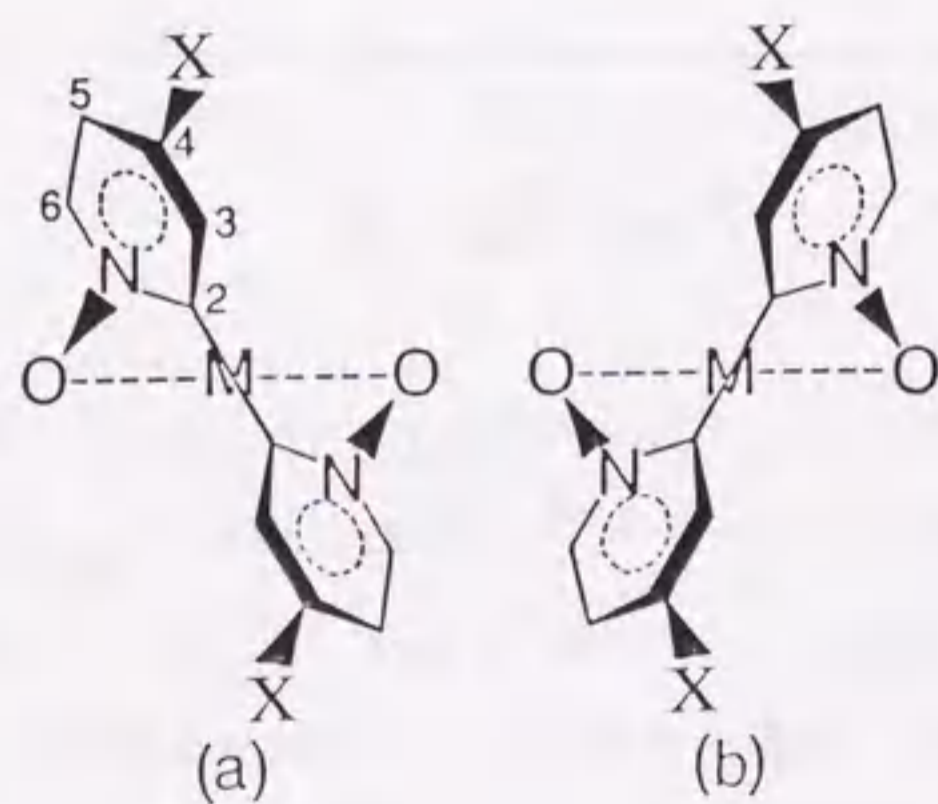


図4.1-1 4,4'-X₂bpdoキレート環のスキュー配座。(a) δ配座, (b) λ配座

4・1・1 実験

[1] 4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド(4,4'-Me₂bpdo)の合成

この新化合物は、市販の4,4'-メチル-2,2'-ビピリジン(25g, 東京化成製)の酢酸溶液(150 cm³)を過酸化水素水で酸化し、3,3'-Me₂bpdo(2章2節)と同様の方法で得られた。メタノールとアセトン(1:3)の混合溶液から再結晶し、4,4'-Me₂bpdo(無水物)の無色針状晶を得た。結晶はアセトンで洗い、風乾した。収量: 21g(72%)。

元素分析値: C, 66.45; H, 5.64; N, 12.76%。

計算値: C, 66.65; H, 5.59; N, 12.95%。

¹H NMRスペクトル(重水中, TMS): δ=2.50(s, CH₃), 7.58~7.63(m, H₃, H₅),

8.34(d, H₆, J=6.7Hz)。

¹³C NMRスペクトル(重水中, TMS): δ=20.5(CH₃), 129.5と129.9(C₃, C₅),

139.5(C₆), 141.7(C₂), 144.4(C₄) (図4.1-1参照)。

[2] 4,4'-ジメトキシ-2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド(4,4'-(MeO)₂bpdo)と4,4'-ジエトキシ-2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド(4,4'-(EtO)₂bpdo)の合成

両配位子は、文献¹⁸⁾の方法に準じて4,4'-ジニトロ-2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキシド(4,4'-(NO₂)₂bpdo)¹⁾から得られた。文献¹⁾に従い、bpdo·H₂Oの濃硫酸溶液に発煙硫酸と発煙硝酸を加えて4時間加熱し、4,4'-(NO₂)₂bpdoを得た。

400 cm³のメタノール(4,4'-(EtO)₂bpdoではエタノール)に3gの金属ナトリウムを溶かし、そこへ10g(36mmol)の4,4'-(NO₂)₂bpdoを加え、30~35°C(4,4'-(EtO)₂bpdoでは65°C)で3.5時間攪拌すると黄褐色の溶液が得られた。この溶液を濃硫酸で中和し、析出した薄黄色沈殿を濾別した。濾液に1gの活性炭を加え、50°Cで1時間攪拌後活性炭を濾別し、濾液を減圧下で濃縮乾固した。得られた固体を約50 cm³の水に溶かして濾過し、濾液に250 cm³のアセトンを加えると、薄黄色結晶が析出した。結晶をアセトンで洗い、風乾した。少量の水(約30 cm³)に溶かし、アセトン(200 cm³)を加えて再結晶した。

4,4'-(MeO)₂bpdo·H₂O: 無色柱状結晶, 収量 7.0g(73%)。

元素分析値: C, 54.10; H, 5.30; N, 10.41%.

計算値 : C, 54.13; H, 5.30; N, 10.52%.

^1H NMR (重水中, TMS): $\delta = 3.99$ (s, OCH_3), $7.32\sim 7.37$ (m, H_3, H_5),

8.35 (d, H_6 , $J = 7.1\text{Hz}$).

^{13}C NMR (重水中, TMS): $\delta = 57.6$ (OCH_3), 114.7 と 114.9 (C_3, C_5), 141.5 (C_6),

143.0 (C_2), 161.9 (C_4).

4,4'-(EtO) $_2$ bpdo: 無色毛状結晶, 収量 7.2g (72%).

元素分析値: C, 60.55; H, 5.79; N, 10.13%.

計算値 : C, 60.86; H, 5.84; N, 10.14%.

^1H NMR (重水中, TMS): $\delta = 1.44$ (t, CH_3 , $J = 7.0\text{Hz}$), 4.27 (q, OCH_2 -, $J = 7.0\text{Hz}$),

$7.28\sim 7.33$ (m, H_3, H_5), 8.35 (d, H_6 , $J = 7.2\text{Hz}$).

^{13}C NMR (重水中, TMS): $\delta = 14.3$ (CH_3), 66.9 (OCH_2 -), 115.0 と 115.2 (C_3, C_5),

141.5 (C_6), 143.1 (C_2), 161.0 (C_4).

[3] $[\text{Cr}(4,4'\text{-X}_2\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{MeO}, \text{EtO}$)の合成

これらの錯体は, 2章1節の $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と同様の方法で得られた. いずれも緑色の過塩素酸塩として得られ, 熱水から再結晶してデシケータ (P_4O_{10}) 内で乾燥した.

$[\text{Cr}(4,4'\text{-Me}_2\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 収量 4.0g (80%).

元素分析値: C, 41.98; H, 3.77; N, 8.21%.

計算値 : C, 41.77; H, 3.90; N, 8.12%.

$[\text{Cr}(4,4'\text{-(MeO)}_2\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 収量 5.0g (88%).

元素分析値: C, 38.03; H, 3.47; N, 7.28%.

計算値 : C, 38.23; H, 3.56; N, 7.43%.

$[\text{Cr}(4,4'\text{-(EtO)}_2\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 収量 5.5g (90%).

元素分析値: C, 41.25; H, 4.15; N, 6.89%.

計算値 : C, 41.51; H, 4.31; N, 6.92%.

[4] $[\text{Cr}(4,4'\text{-Me}_2\text{bpdo})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の合成

$[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁷⁾と同様の方法で, 緑色の目的錯体を得た. メタノールとジエチルエーテル(2:1)の混合溶液から再結晶し, デシケータ (P_4O_{10}) 内で乾燥した. 収量: 3.6g (85%).

元素分析値: C, 46.93; H, 4.26; N, 13.62%.

計算値 : C, 46.86; H, 4.37; N, 13.66%.

[5] $[\text{Cr}(4,4'\text{-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の光学分割

後に述べるが, この錯体は常温の水溶液中で徐々にラセミ化した. そこで, 以下の操作は低温室内 (約5°C) で行った. ラセミ体の過塩素酸塩, または硝酸塩 (0.4g) の水溶液をSP-Sephadexカラム ($\phi 3 \times 130\text{cm}$)に通し, 吸着した錯体を 0.35mol/dm^3 の Na_2SO_4 水溶液で溶離すると, 2つのバンドに分離した. 両バンドの溶出液は, 溶離順に589nmでそれぞれ正, 負の旋光性を示し, 対掌体であった. 溶出液を分取し, NaClO_4 を加えると緑色結晶が析出した. 結晶を少量の冷水で洗い, デシケータ (P_4O_{10}) 内で乾燥した.

(+) $_{589}\text{-}[\text{Cr}(4,4'\text{-Me}_2\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

元素分析値: C, 40.44; H, 4.03; N, 7.76%.

計算値 : C, 40.37; H, 4.14; N, 7.85%.

(-) $_{589}\text{-}[\text{Cr}(4,4'\text{-Me}_2\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

元素分析値: C, 40.52; H, 3.94; N, 7.83%.

計算値 : C, 40.37; H, 4.14; N, 7.85%.

このカラムクロマトを常温 (約20°C) で行くと, 錯体は1つのバンドしか示さなかった. 0.3mol/dm^3 の $\text{Na}_2[\text{Sb}_2(\text{d-tart})_2]$ を溶離剤とするSP-Sephadexカラム (約5°C) でも, 光学分割を試みた. しかし, 錯体はカラム上で1つのバンドのみを示し, バンドの先端と後端の溶出液は589nmでそれぞれ非常に小さな負, 正の旋光性を示した.

[6] $[\text{Cr}(4,4'\text{-(MeO)}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ と $[\text{Cr}(4,4'\text{-(EtO)}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の配座ジアステレオ異性体の分離と光学分割

前述の4,4'- Me_2bpdo 錯体と同様に, 以下の操作はすべて低温室内 (約5°C) で行った

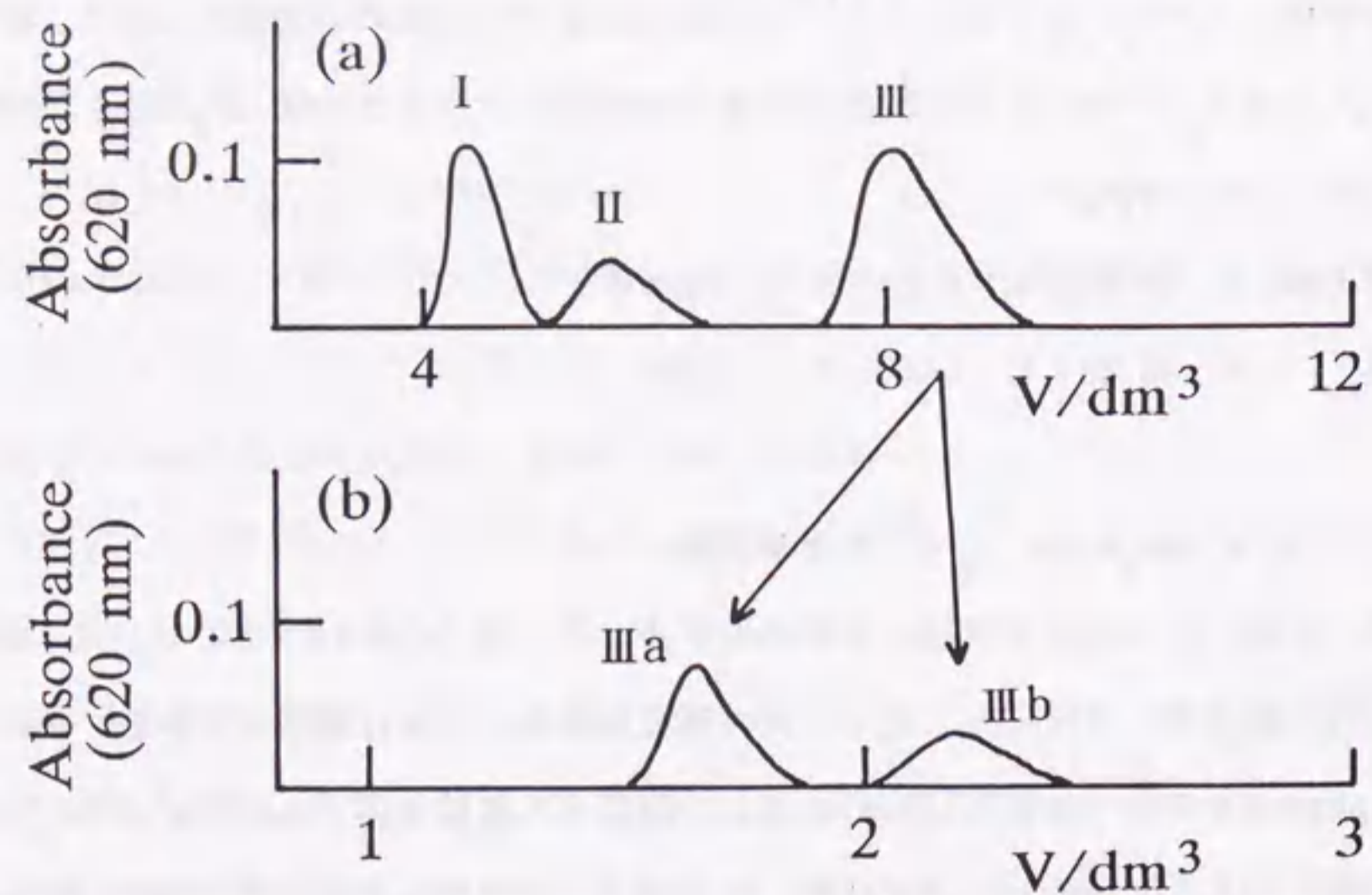
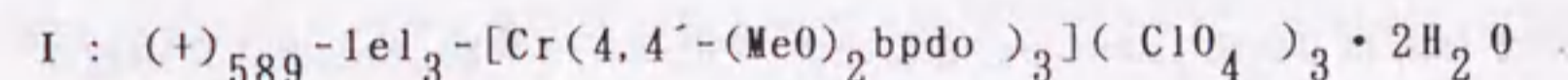


図4.1-2 $[\text{Cr}(4,4'-(\text{MeO})_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ のSP-Sephadex C-25カラム
クロマト ($\phi 3 \times 130\text{cm}$, 5°C) による溶離曲線
(a) 溶離剤: 0.35mol/dm^3 の Na_2SO_4 水溶液
(b) 異性体IIIの溶離曲線. 溶離剤: 0.6mol/dm^3 の NaCl 水溶液

$[\text{Cr}(4,4'-(\text{MeO})_2\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.4g)の水溶液 (80°C)を氷冷した後、 $4,4'-(\text{MeO})_2\text{bpdo}$ 錯体と同じ手順で、 0.35mol/dm^3 の Na_2SO_4 を用いてSP-Sephadexカラムクロマトを行うと、3つの緑色バンド(溶離順にI, II, III)に分離した(図4.1-2(a)). バンドIとIIの溶出液は 589nm でそれぞれ正の、バンドIIIの溶出液は負の旋光性を示した. それぞれの溶出液を集めて NaClO_4 を加えると、いずれも緑色結晶が析出した. バンドIIIから得られた結晶を氷冷した水に溶かし、再びSP-Sephadexカラム($\phi 3 \times 130\text{cm}$)に通した. 吸着した錯体を 0.6mol/dm^3 の NaCl 水溶液で溶離すると、さらに2つのバンド(溶離順にIIIa, IIIb, 図4.1-2(b))に分離した. 両バンドとも 589nm で負の旋光性を示した. これらのバンドから、それぞれ錯体を過塩素酸塩として単離した. 結晶IIIaはIの、IIIbはIIのそれぞれ対掌体であった. このようにして、 $4,4'-(\text{MeO})_2\text{bpdo}$ 錯体からは2種の異性体が分離され、それぞれ対掌体に分割された. 後に述べるが、Iは $(+)_589\text{-lel}_3$ 異性体、IIは $(+)_589\text{-lel}_2\text{·ob}$ 異性体にそれぞれ帰属された.

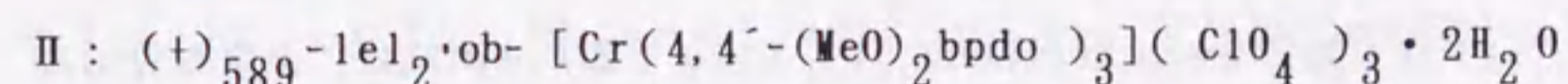
$[\text{Cr}(4,4'-(\text{EtO})_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ も同様に、上記のカラムクロマトで lel_3 と $\text{lel}_2\text{·ob}$ 異性体が分離され、それぞれ対掌体に分割された. それぞれ過塩素酸塩として単離した.

$4,4'-(\text{MeO})_2\text{bpdo}$ 錯体



元素分析値: C, 38.15; H, 3.42; N, 7.50%.

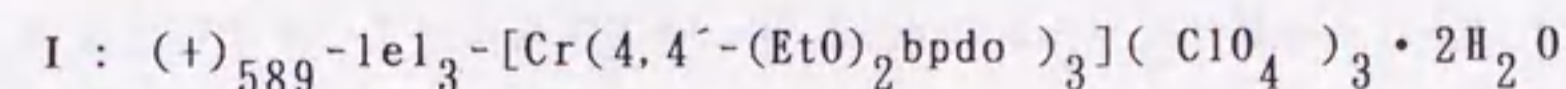
計算値 : C, 38.23; H, 3.56; N, 7.43%.



元素分析値: C, 38.31; H, 3.48; N, 7.39%.

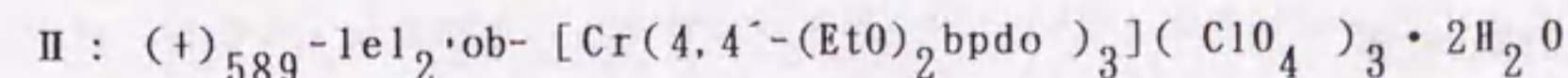
計算値 : C, 38.23; H, 3.56; N, 7.43%.

$4,4'-(\text{EtO})_2\text{bpdo}$ 錯体



元素分析値: C, 41.49; H, 4.33; N, 6.88%.

計算値 : C, 41.51; H, 4.31; N, 6.92%.



元素分析値: C, 41.61; H, 4.28; N, 6.97%.

計算値 : C, 41.51; H, 4.31; N, 6.92%.

[7] $[\text{Cr}(4,4\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の異性化とラセミ化の反応速度の測定

前述のようにして単離された、 $4,4\text{-}(\text{MeO})_2\text{bpdo}$ 錯体 (及び $4,4\text{-}(\text{EtO})_2\text{bpdo}$ 錯体) の $1e1_3$ と $1e1_2 \cdot ob$ 異性体 (過塩素酸塩) は、常温の水に溶かすと、それぞれ吸収スペクトルが変化した。それぞれの異性体について、吸光度 (620nm) の変化を調べた。これらの過塩素酸塩は水に溶けにくいので、2章1節の方法で塩化物に換えて測定した。錯体の濃度は $3.4 \sim 5.0 \text{ mmol/dm}^3$ 、溶液の温度は $30.0 \sim 50.0^\circ\text{C}$ ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) とした。イオン強度 ($I = 0.1$) と pH は NaCl と HCl 水溶液で調節した。 $4,4\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体も、水に溶かすと吸収スペクトルが変化した。ラセミ体の過塩素酸塩と硝酸塩、及び光学活性体の過塩素酸塩は、いずれも同一のスペクトルの変化を示した。錯体の濃度は $2.0 \sim 2.3 \text{ mmol/dm}^3$ (過塩素酸塩) または $8.2 \sim 12 \text{ mmol/dm}^3$ (硝酸塩)、温度は $20.0 \sim 40.0^\circ\text{C}$ とし、620nm での吸光度の変化を調べた。いずれの $[\text{Cr}(4,4\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ も、吸光度の変化から異性化反応速度定数 (k_{obs}^i) が求められた。

光学活性な $[\text{Cr}(4,4\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ は、常温の水溶液中でいずれも徐々に活性を失った。それぞれの 589nm での旋光度の変化を調べた。 $4,4\text{-MeO}_2\text{bpdo}$ 錯体と $4,4\text{-EtO}_2\text{bpdo}$ 錯体の $1e1_3$ と $1e1_2 \cdot ob$ 異性体の過塩素酸塩は、それぞれ塩化物に換えて測定に用いた。錯体の濃度は、いずれも $2.0 \sim 5.1 \text{ mmol/dm}^3$ とした。一方、 $4,4\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体は過塩素酸塩をそのまま用い、濃度は $1.1 \sim 2.9 \text{ mmol/dm}^3$ とした。溶液の温度は、いずれの錯体も $35.0 \sim 55.0^\circ\text{C}$ ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) とした。イオン強度 ($I = 0.1$) と pH は、吸光度の測定と同様にして調節した。いずれの錯体も、 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ (2章1節) と同様に、速度の異なる2つのステップで旋光度が変化した。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。

4・1・2 結果と考察

[1] 錯体の合成と性質

新配位子 $4,4\text{-Me}_2\text{bpdo}$ は、市販の $4,4\text{-ジメチル-2,2\text{-}b$ ピリジンから2章2節の $3,3\text{-Me}_2\text{bpdo}$ に準じて合成した。 $4,4\text{-}(\text{MeO})_2\text{bpdo}$ と $4,4\text{-}(\text{EtO})_2\text{bpdo}$ は、文献¹⁸⁾ の

方法に準じて $4,4\text{-}(\text{NO}_2)_2\text{bpdo}$ ¹⁾ から合成した。いずれの配位子も、無色の結晶として得られた。 $4,4\text{-}(\text{MeO})_2\text{bpdo}$ と $4,4\text{-}(\text{EtO})_2\text{bpdo}$ の ^1H NMR スペクトル (重水溶液) は、これまでの研究で報告された DMSO- d_6 溶液のスペクトル²⁰⁾ とほぼ一致した。それぞれの NMR スペクトルは、2章2節で述べた関連化合物のスペクトル¹⁶⁶⁻¹⁶⁸⁾ と比較して帰属した。これらの $4,4\text{-X}_2\text{bpdo}$ の水溶液は、吸収帯の位置はやや異なるが、いずれも bpdo と似た吸収スペクトルを示した (表4.1-1)。

3つの新錯体、 $[\text{Cr}(4,4\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ は、緑色の過塩素酸塩または硝酸塩として単離された。これらの錯体にも、それぞれ $1e1_3 \sim ob_3$ の4種の配座ジアステロ異性体が可能である。 Na_2SO_4 または NaCl の水溶液を溶離剤とする低温 (5°C) での SP-Sephadex カラムクロマトで、 $4,4\text{-}(\text{MeO})_2\text{bpdo}$ 錯体と $4,4\text{-}(\text{EtO})_2\text{bpdo}$ 錯体はそれぞれ2対の対掌体に、 $4,4\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体は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 SP-Sephadex カラムクロマト法で光学分割される錯体は、これまでほとんど知られていなかった^{229, 230)}。SP-Sephadex イオン交換体はキラルな D-グルコース骨格から成り²²⁹⁾、この不斉によって $[\text{Cr}(4,4\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の不斉が識別されている。キラルな $[\text{Sb}_2(\text{d-tartrate})_2]^{2-}$ は、SP-Sephadex カラムで錯体を分割する場合の、最も効果的な溶離剤の1つであることが知られていた^{194, 229, 230)}。しかしこの溶離剤を用いると、いずれの $[\text{Cr}(4,4\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ もきわめて低い分割率しか示さなかった。例えば、 $4,4\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体はアキラルな Na_2SO_4 では (+)₅₈₉ 異性体が先に溶出し、かつ完全分割されたが、一方 $[\text{Sb}_2(\text{d-tartrate})_2]^{2-}$ では (-)₅₈₉ 異性体がわずかに速く溶出した。このことから、 $[\text{Cr}(4,4\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の不斉を識別する効果は、SP-Sephadex 自身と $[\text{Sb}_2(\text{d-tartrate})_2]^{2-}$ とでは逆のように思われる。先に3章5節で述べたように、 $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpy})(\text{bpdo})\text{または } 3,3\text{-Me}_2\text{bpdo}]^{2+}$ もアキラルな Na_2SO_4 で分割された。これらのジオキソ錯体の不斉が、SP-Sephadex イオン交換体の不斉によって効果的に識別される原因は、現在のところ明らかではない。

$[\text{Cr}(4,4\text{-}(\text{MeO})_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ で単離された異性体 I, II, III a, 及び III b の過塩素酸塩は、常温の水に溶解するとそれぞれ吸収と CD スペクトルが変化した。異性体 I と III a の吸収スペクトルの変化は一致し、CD スペクトルの変化は対掌的であった。一方、異性体 II と III b も同一の吸収スペクトル、及び対掌的な CD スペクトルの変化を示した。従って、異

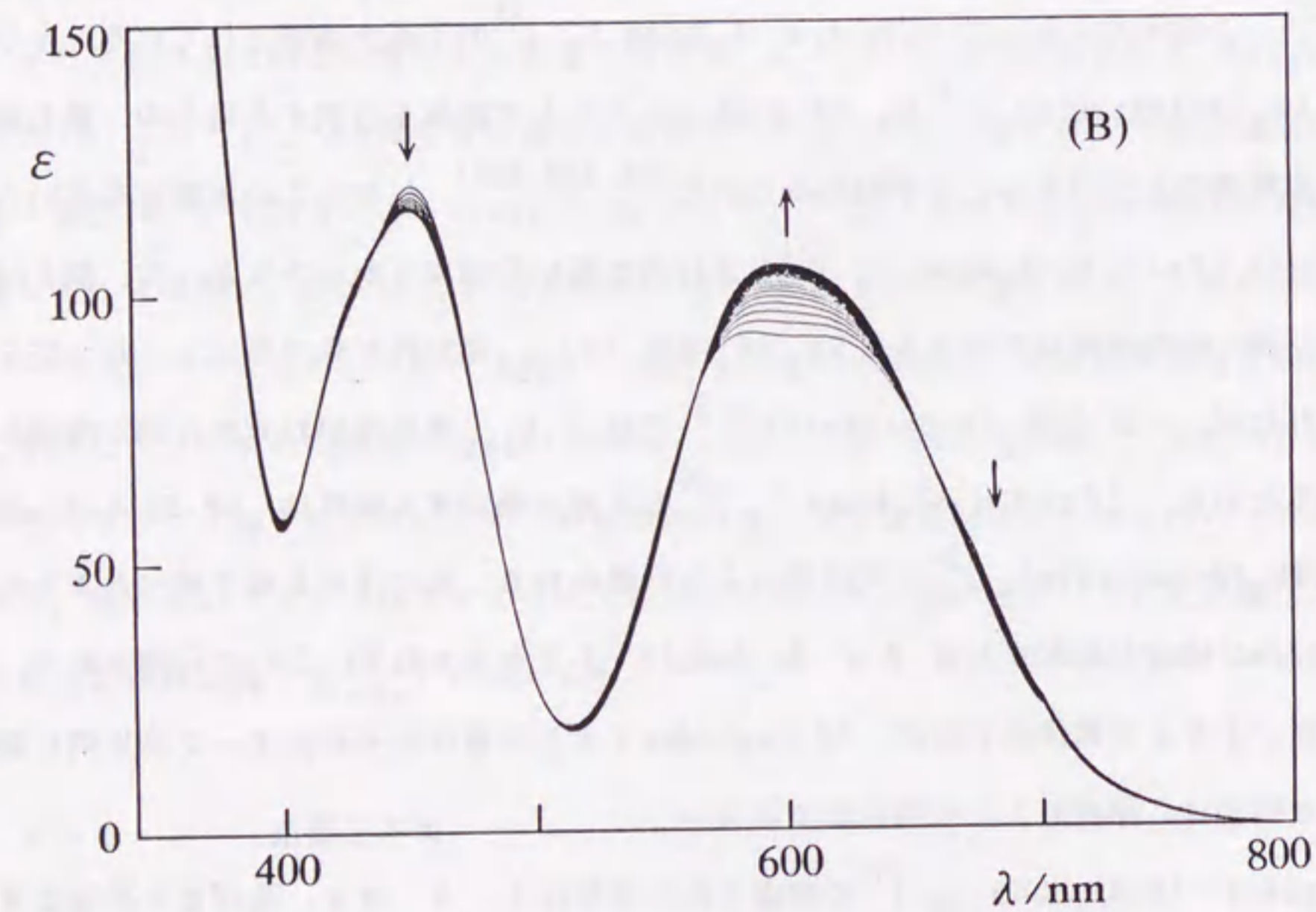
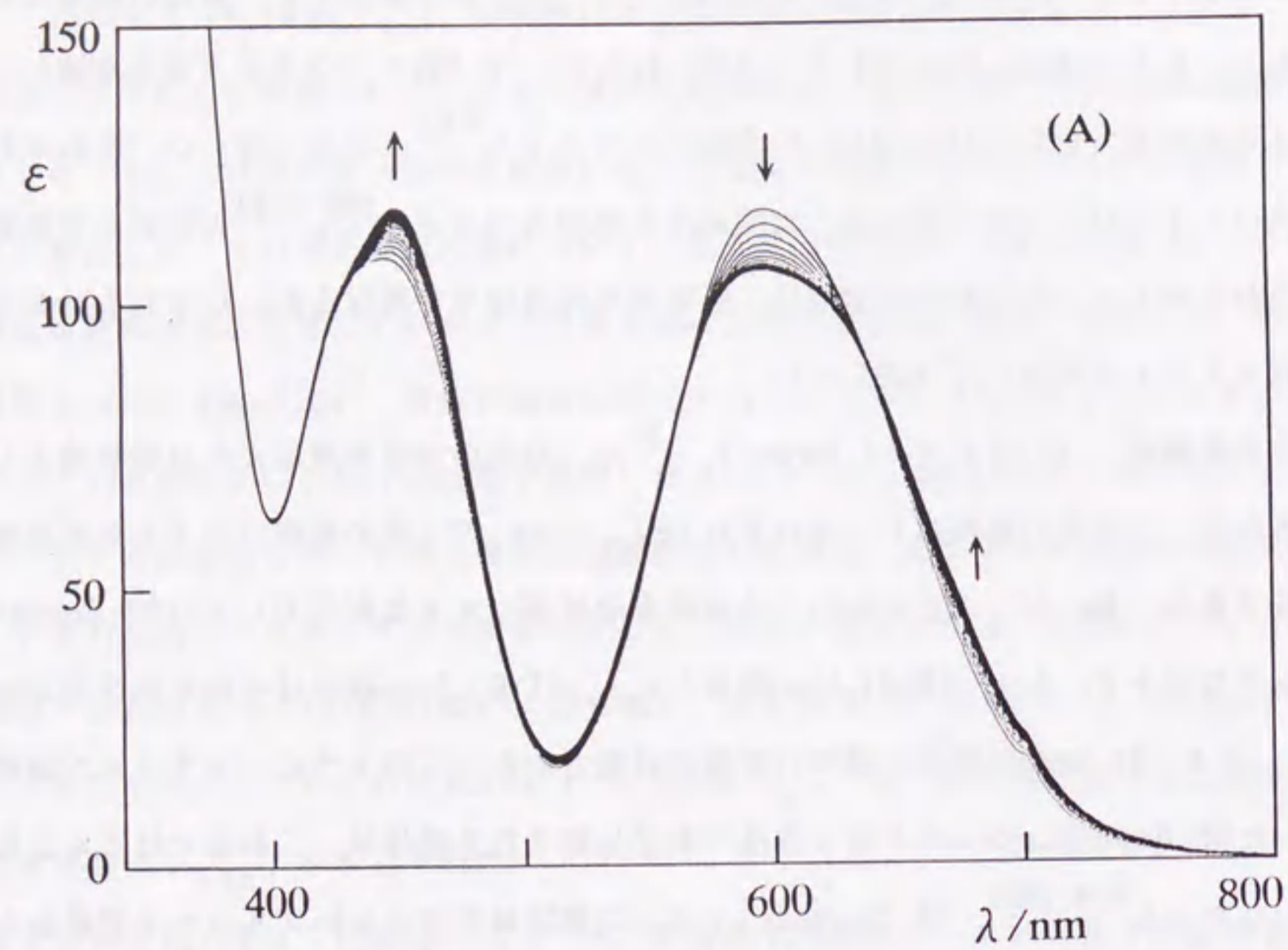


図4.1-3 $[\text{Cr}(4,4'-(\text{MeO})_2\text{bpdo})_3](\text{C}_{10}\text{H}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の吸収スペクトル
 の変化 (30.0°C, 水溶液). 溶解後10~250分, 10分間隔.
 (A) 異性体 I ($1e1_3$), (B) 異性体 II ($1e1_2 \cdot ob$)

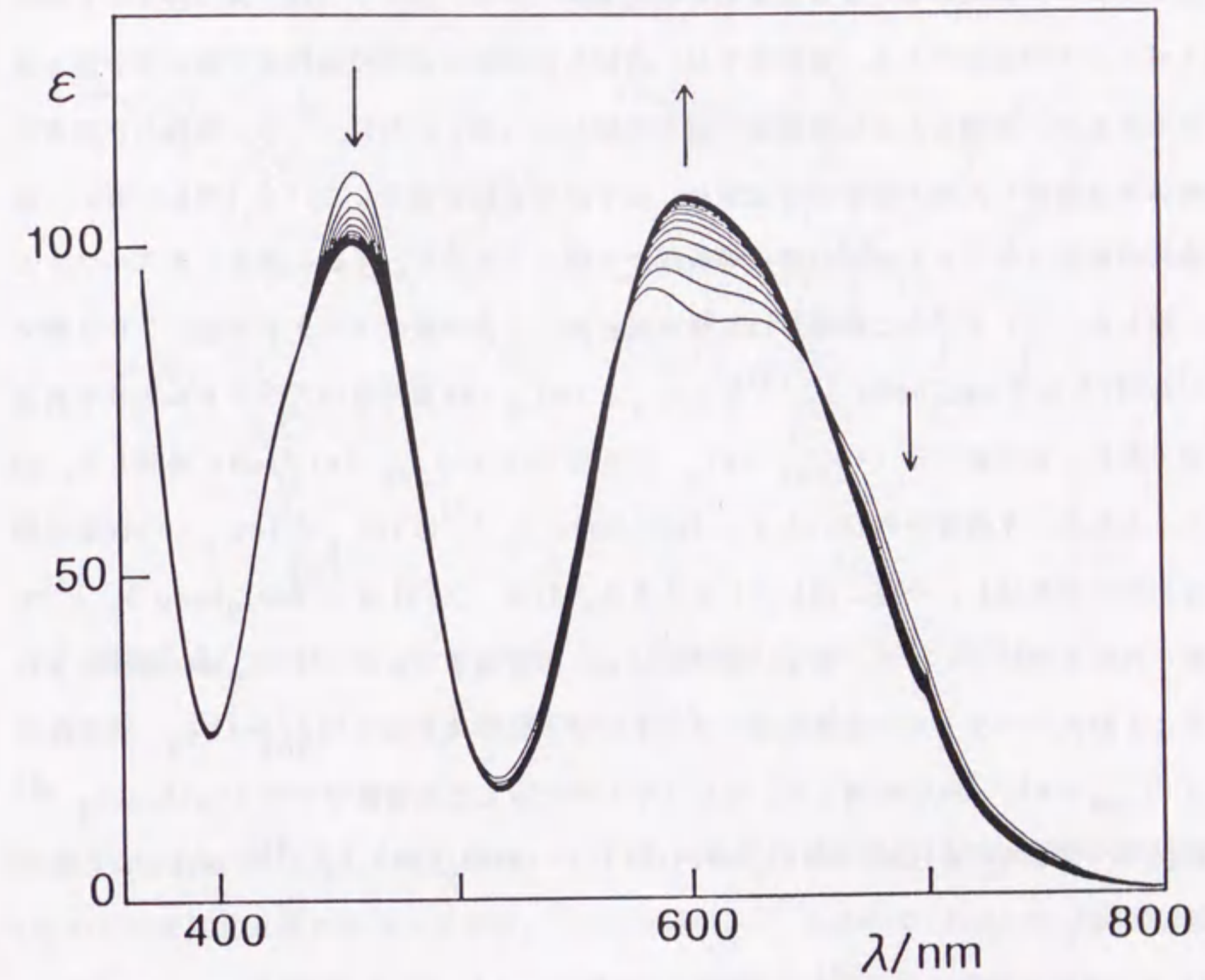


図4.1-4 $[\text{Cr}(4,4'\text{-Me}_2\text{bpdo})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の吸収スペクトル
 の変化 (25.0°C, 水溶液). 溶解後1~156分, 5分間隔.

異性体 I と III a, 異性体 II と III b はそれぞれ対掌体である。図 4.1-3 は, 異性体 I と II の吸収スペクトルの変化である。異性体 I は, 溶解した直後には 600nm 付近で幅の狭い第 I 吸収帯を示すが, 時間とともに吸収帯の幅が増加した (図 4.1-3A)。一方, 溶解した直後の異性体 II は分裂した第 I 吸収帯を示すが, 徐々に分裂幅が減少していく (図 4.1-3B)。両異性体の吸収スペクトルは同位置に等吸収点を伴って変化し, 平衡に達するとスペクトルは一致した。そして, 水に溶解した直後の異性体 I と II の吸収スペクトルは, 2 章 2 節で示した $[\text{Cr}(3,3\text{-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の $1e1_3$ と $1e1_2 \cdot ob$ 異性体のスペクトルそれぞれよく似ており, 異性体 I は $(+)_589\text{-}1e1_3$, 異性体 II は $(+)_589\text{-}1e1_2 \cdot ob$ に帰属した。以上のことから, 水溶液中の $[\text{Cr}(4,4\text{-(MeO)}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ は $1e1_3$ と $1e1_2 \cdot ob$ 構造の間で可逆的に異性化し, 平衡に達していると考えられる。 $[\text{Cr}(4,4\text{-(EtO)}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ で分離された異性体 (I, II, III a, 及び III b) も, 水溶液中で $4,4\text{-(MeO)}_2\text{bpdo}$ 錯体ときわめてよく似たスペクトルの変化を示した。そこで, 異性体 I は $(+)_589\text{-}1e1_3$, 異性体 II は $(+)_589\text{-}1e1_2 \cdot ob$ に帰属した。先に 2 章 1 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は, $1e1_2 \cdot ob\text{-}[\text{Cr}(4,4\text{-(MeO)}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の変化とよく似ている。

$[\text{Cr}(4,4\text{-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ は, 低温での SP-Sephadex カラムで 1 対の対掌体に分割されたが, $4,4\text{-(MeO)}_2\text{bpdo}$ 錯体や $4,4\text{-(EtO)}_2\text{bpdo}$ 錯体のような配座ジアステロ異性体は分離されなかった。 $4,4\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体を水に溶解すると, 吸収スペクトルが等吸収点を伴って変化した。図 4.1-4 は硝酸塩の変化である。ラセミ及び光学活性な過塩素酸塩も同一の変化を示した。この変化は, $1e1_2 \cdot ob\text{-}[\text{Cr}(4,4\text{-(MeO)}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ のスペクトルの変化とよく似ている。従って, $[\text{Cr}(4,4\text{-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ は $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ と同様に $1e1_2 \cdot ob$ 構造で結晶化し, 水溶液中では可逆的に $1e1_3$ 構造に異性化していると考えられる。しかし, 結晶には $1e1_3$ 構造の錯体もいくぶん含まれているかも知れない。このことについては 5 章で明らかにする。このようにいずれの $[\text{Cr}(4,4\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ ($X = \text{H, Me, MeO, EtO}$) も, 水溶液中では $1e1_3$ と $1e1_2 \cdot ob$ 構造の間で可逆的に異性化している。図 4.1-5 は, $\Lambda\text{-}[\text{Cr}(4,4\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の $1e1_3$ と $1e1_2 \cdot ob$ 構造の模式図である。分子モデルで考察すると, $1e1_3$ と $1e1_2 \cdot ob$ 構造との間の異性化, すなわち $4,4\text{-X}_2\text{bpdo}$ キレート環の配座の反転は, 置換基(X) によって立体的な影響を受けてい

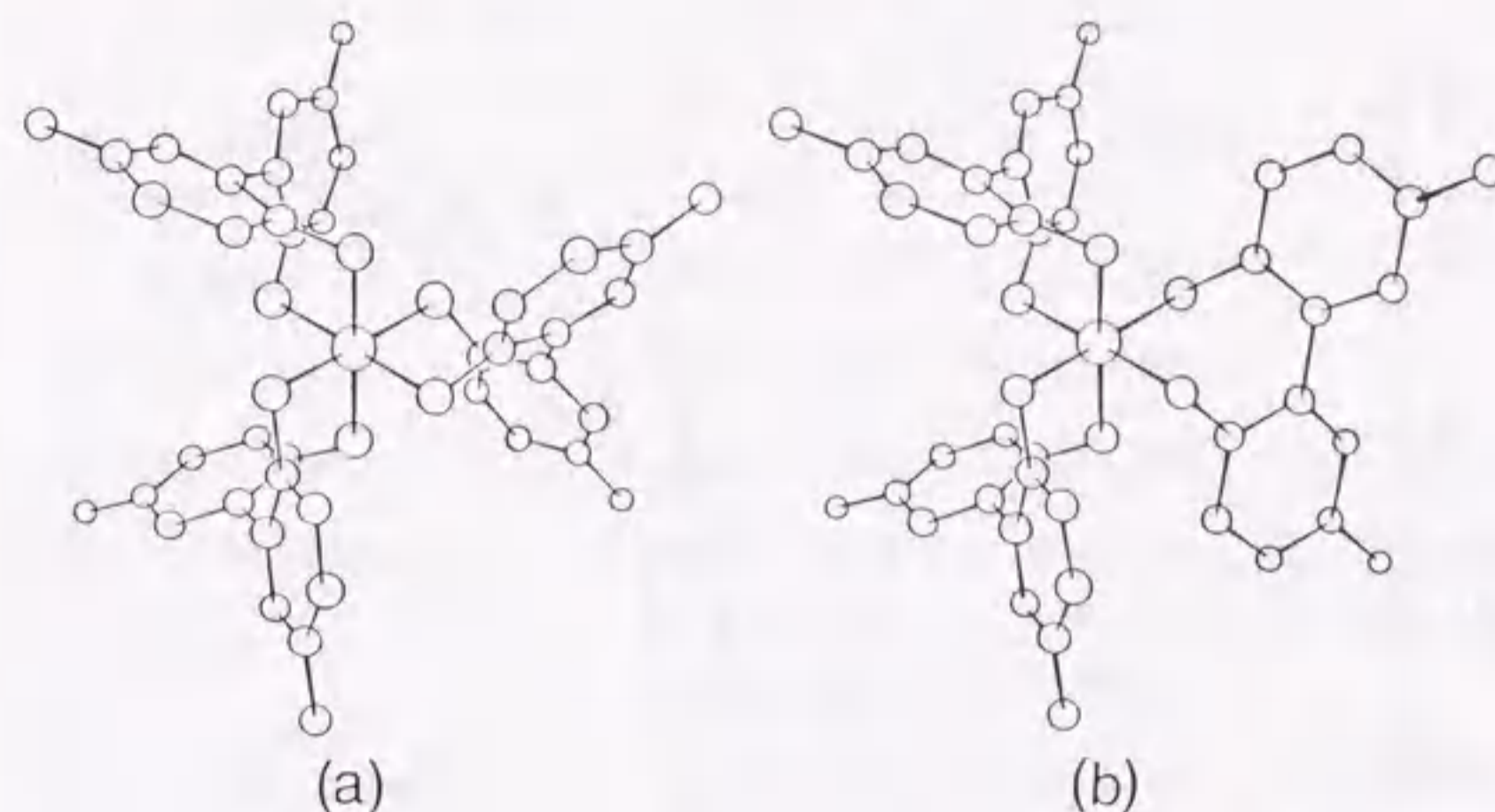


図 4.1-5 $\Lambda\text{-}[\text{Cr}(4,4\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の配座ジアステロ異性体
(a) $\Lambda(\delta\delta\delta)(1e1_3)$, (b) $\Lambda(\delta\delta l)(1e1_2 \cdot ob)$

ないと思われる。後に詳しく述べるが, $4,4\text{-X}_2\text{bpdo}$ 錯体は置換基(X) の種類によって水溶液中での異性化速度が異なっており, $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ と比べて $4,4\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体はやや遅く, $4,4\text{-(MeO)}_2\text{bpdo}$ 錯体と $4,4\text{-(EtO)}_2\text{bpdo}$ 錯体は常温でも非常に遅かった。このために, $4,4\text{-(MeO)}_2\text{bpdo}$ 錯体及び $4,4\text{-(EtO)}_2\text{bpdo}$ 錯体の $1e1_3$ と $1e1_2 \cdot ob$ 異性体が, 低温でのカラムクロマトで分離されたのであろう。

図 4.1-6 は, 水溶液中の $[\text{Cr}(4,4\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の平衡状態での吸収スペクトルである (表 4.1-1)。 $4,4\text{-(MeO)}_2\text{bpdo}$ 錯体と $4,4\text{-(EtO)}_2\text{bpdo}$ 錯体のスペクトルは, 全波長領域でほぼ一致している。一方, $4,4\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体は bpdo 錯体と似たスペクトルを示している。いずれの錯体の第 I 吸収帯も 16500cm^{-1} 付近に見られ, よく似たパターンを示しているが, $4,4\text{-Me}_2\text{bpdo}$, $4,4\text{-(EtO)}_2\text{bpdo}$, 及び $4,4\text{-(MeO)}_2\text{bpdo}$ 錯体の吸収極大位置は, bpdo 錯体と比較してそれぞれ $150, 280,$ 及び 310cm^{-1} づつ高波数側にシフトしている。先に Whyman らは, 4 位を置換したピリジン N-オキシド (4-Xpyo) を配位子とする一連の $[\text{Cr}(4\text{-Xpyo})_6]^{3+}$ の配位子場分裂の大きさ ($10Dq$) は, $X = \text{Cl} < \text{H} < \text{Me} < \text{MeO}$ の順に増加し, 置換基(X) の電子供与性が増す傾向と一致していると述べていた⁷⁸⁾。6 配位の Cr(III) 錯体では第 I 吸収帯の極大位置が $10Dq$ 値に相当するが⁸³⁻⁸⁵⁾, これらの pyo ,

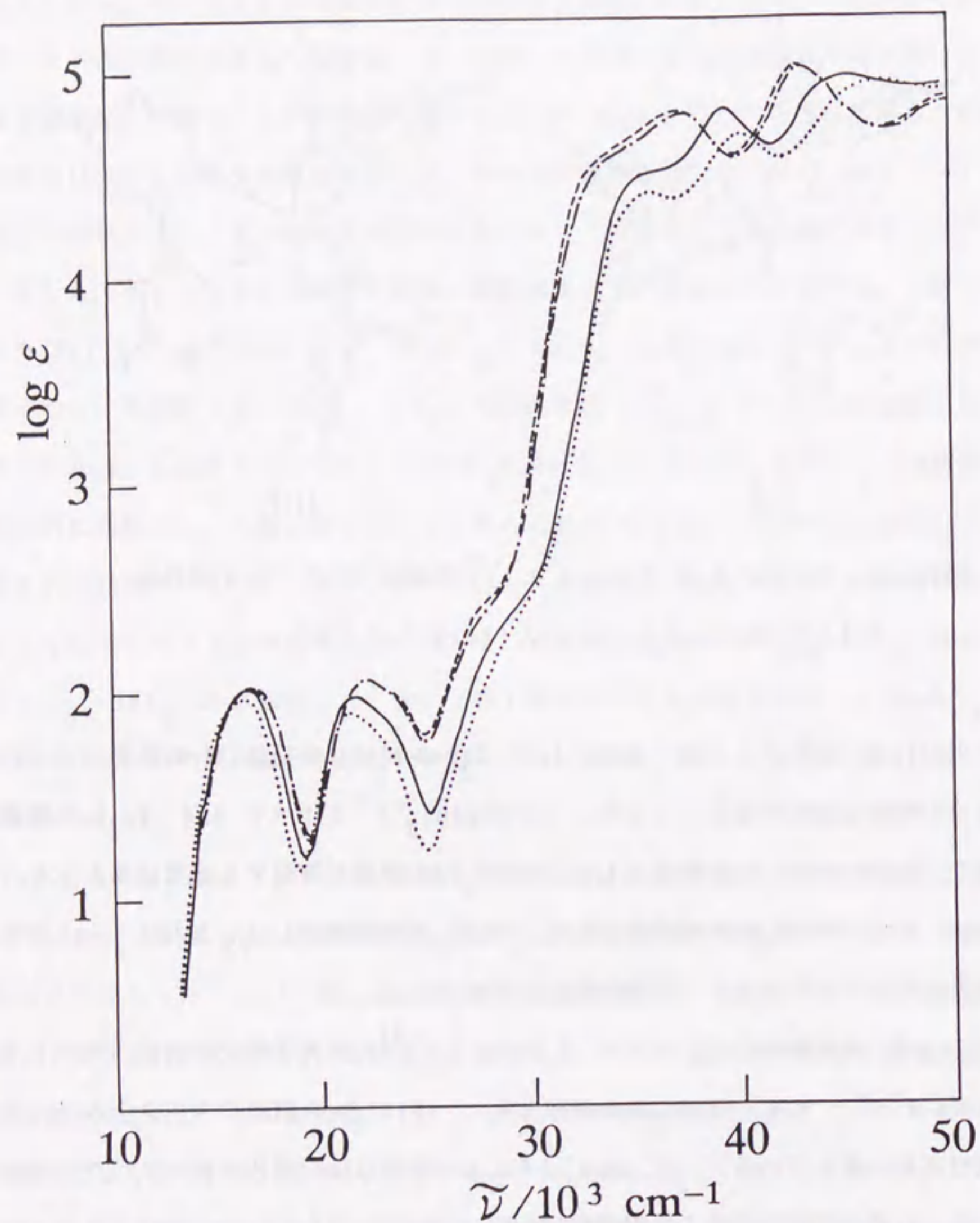


図4.1-6 平衡状態での $[\text{Cr}(\text{L})_3]^{3+}$ の吸収スペクトル(水溶液)

L = 4,4'-Me₂bpdo (——), 4,4'-(MeO)₂bpdo (- · - · -),
4,4'-(EtO)₂bpdo (- - - -), bpdo (· · · · ·)

表4.1-1 吸収スペクトルデータ(水溶液)^{a)}

Compounds	$\bar{\nu}/10^3 \text{ cm}^{-1} (\log \epsilon)$
4,4'-Me ₂ bpdo	38.20(4.35), 46.04(4.47)
4,4'-(MeO) ₂ bpdo	37.33(4.38), 46.64(4.48)
4,4'-(EtO) ₂ bpdo	37.23(4.40), 46.62(4.48)
$[\text{Cr}(4,4'\text{-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$	14.3(1.5)sh, 16.56(2.01), 21.72(1.98), 22.7(1.9)sh, 29.4(2.4)sh, 36.4(4.5)sh, 39.39(4.81), 45.23(4.97)
$[\text{Cr}(4,4'\text{-(MeO)}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$	14.3(1.4)sh, 16.72(2.02), 22.12(2.06), 23.3(2.0)sh, 28.6(2.5)sh, 34.5(4.6)sh, 37.44(4.79), 43.05(5.01)
$[\text{Cr}(4,4'\text{-(EtO)}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$	14.3(1.3)sh, 16.69(2.03), 22.22(2.07), 23.3(2.0)sh, 28.6(2.5)sh, 34.5(4.7)sh, 37.20(4.82), 42.88(5.03)

a) 錯体のスペクトルは、いずれも異性化反応が平衡に達した後に測定した。

sh : Shoulder.

4-Meopyo, 4-MeOpyo錯体は, 15870, 16000, 16130 cm^{-1} にそれぞれの第I吸収帯を示した⁷⁸⁾. $[\text{Cr}(4\text{-EtOpyo})_6]^{3+}$ はまだ知られていない. 4-Xpyoの置換基(X)は, ピリジンの窒素原子(N-O結合)のパラ位に相当する. Hammettの置換基定数(σ_p)によれば, パラ位に対する置換基の電子供与性は次の順序で増加することが知られている²⁴⁰⁾.

II基(0) < Me基(-0.17) < EtO基(-0.24) < MeO基(-0.27)

この置換基定数が, 4,4'-X₂bpdoの置換基(X)にも適用できるか明らかではないが, 一連の $[\text{Cr}(4,4'\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の10Dq値は, 図4.1-7のように置換基(X)の σ_p とよい比例関係が見られた. 溶存状態での1e1₃と1e1₂・ob異性体の分布が, 置換基(X)の種類によって異なっている可能性もあるが, 分子モデルで考察すると, 置換基(X)は異性体の分布に影響を及ぼさないように見える. そこで $[\text{Cr}(4\text{-Xpyo})_6]^{3+}$ と同様に, 置換基(X)の種類による $[\text{Cr}(4,4'\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の10Dq値の違いは, 主に置換基(X)の電子的な効果によるものと思われる. 一方, 紫外領域での4,4'-X₂bpdo錯体の吸収スペクトルは, いずれも似たパターンの強い吸収帯を示しているが, フリーの4,4'-X₂bpdo配位子の吸収スペクトル(表4.1-1)に対応して各吸収帯の位置はシフトしている.

先に述べたが, (+)₅₈₉- $[\text{Cr}(4,4'\text{-(MeO)}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の異性体IとIIは, 水溶液中でCDスペクトルが変化した(図4.1-8). 両異性体は同位置に等CD点を伴って変化し, 30℃で約180分後にはスペクトルがほぼ一致した. 水に溶解した直後の異性体IとIIは, それぞれ $[\text{Cr}(3,3'\text{-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ (2章2節)の $\Lambda(\delta\delta\delta)$ -1e1₃と $\Lambda(\delta\delta l)$ -1e1₂・ob異性体によく似たCDパターンを示す. このことは, 先に吸収スペクトルから帰属した異性体の構造を支持しており, これらの(+)₅₈₉異性体が Λ 配置であることを示している. また, 4,4'-(EtO)₂bpdo錯体の異性体も, 4,4'-(MeO)₂bpdo錯体の異性体ときわめて似たCDスペクトルの変化を示した. 図4.1-9は, 4,4'-(EtO)₂bpdo錯体の異性体IIのCDスペクトルの変化である. 以上のことから, 4,4'-(MeO)₂bpdo錯体と4,4'-(EtO)₂bpdo錯体の異性体Iは $\Lambda(\delta\delta\delta)$ (1e1₃), 異性体IIは $\Lambda(\delta\delta l)$ (1e1₂・ob)であり, 水溶液中では可逆的に異性化 $[\Lambda(\delta\delta\delta) \rightleftharpoons \Lambda(\delta\delta l)]$ していると結論した. 後に述べるが, これらの錯体は水溶液中で徐々にラセミ化($\Delta \rightleftharpoons \Lambda$)した. しかしこれら錯体のラセミ化は非常に遅く, 図4.1-8と図4.1-9の測定条件(30℃, 180分間)では, ラセミ化によるCD強度の減少はほとんど見

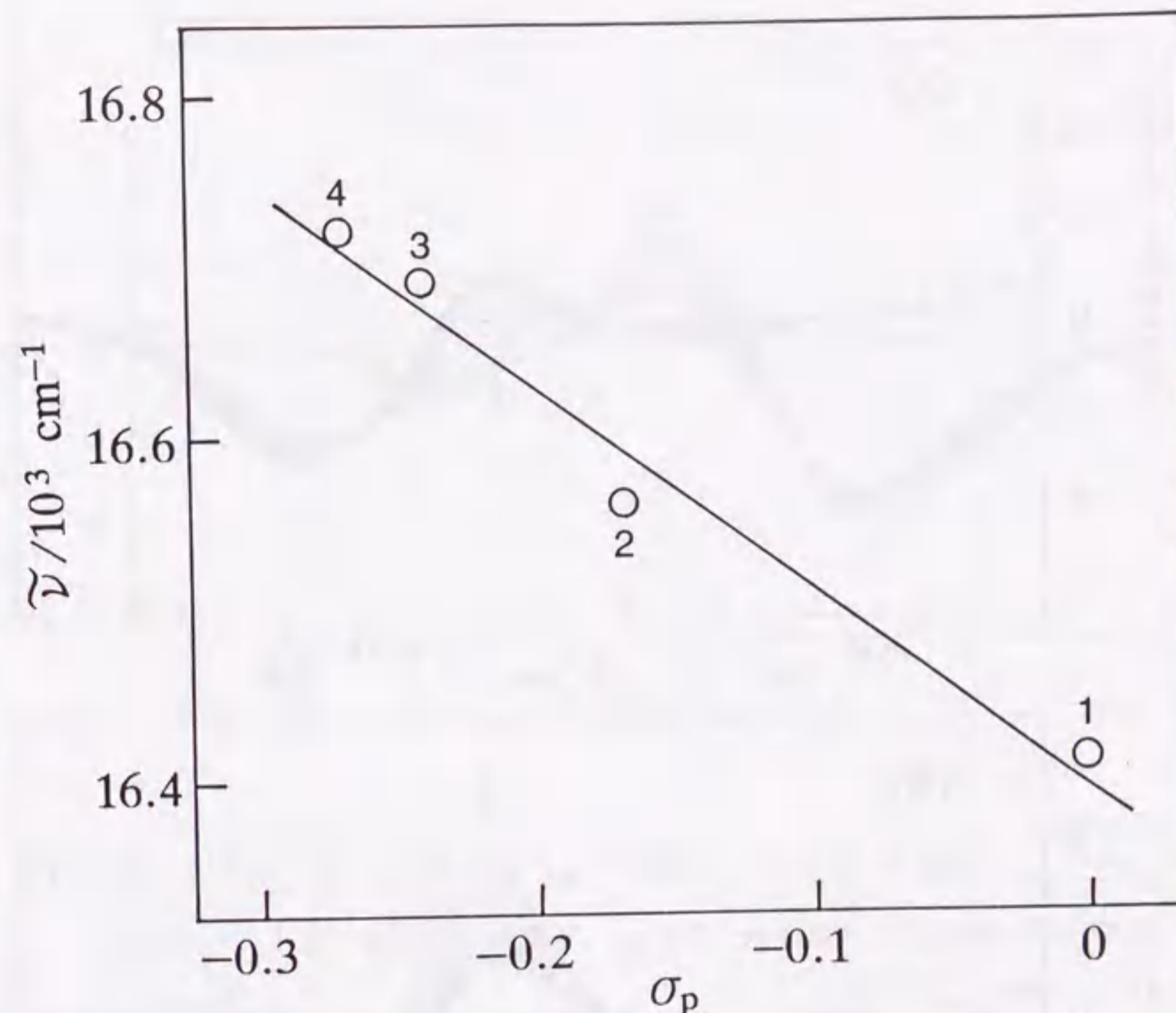


図4.1-7 $[\text{Cr}(4,4'\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の第I吸収帯の極大位置と置換基(X)の置換基定数(σ_p)との関係. 1: bpdo, 2: 4,4'-Me₂bpdo, 3: 4,4'-(EtO)₂bpdo, 4: 4,4'-(MeO)₂bpdo

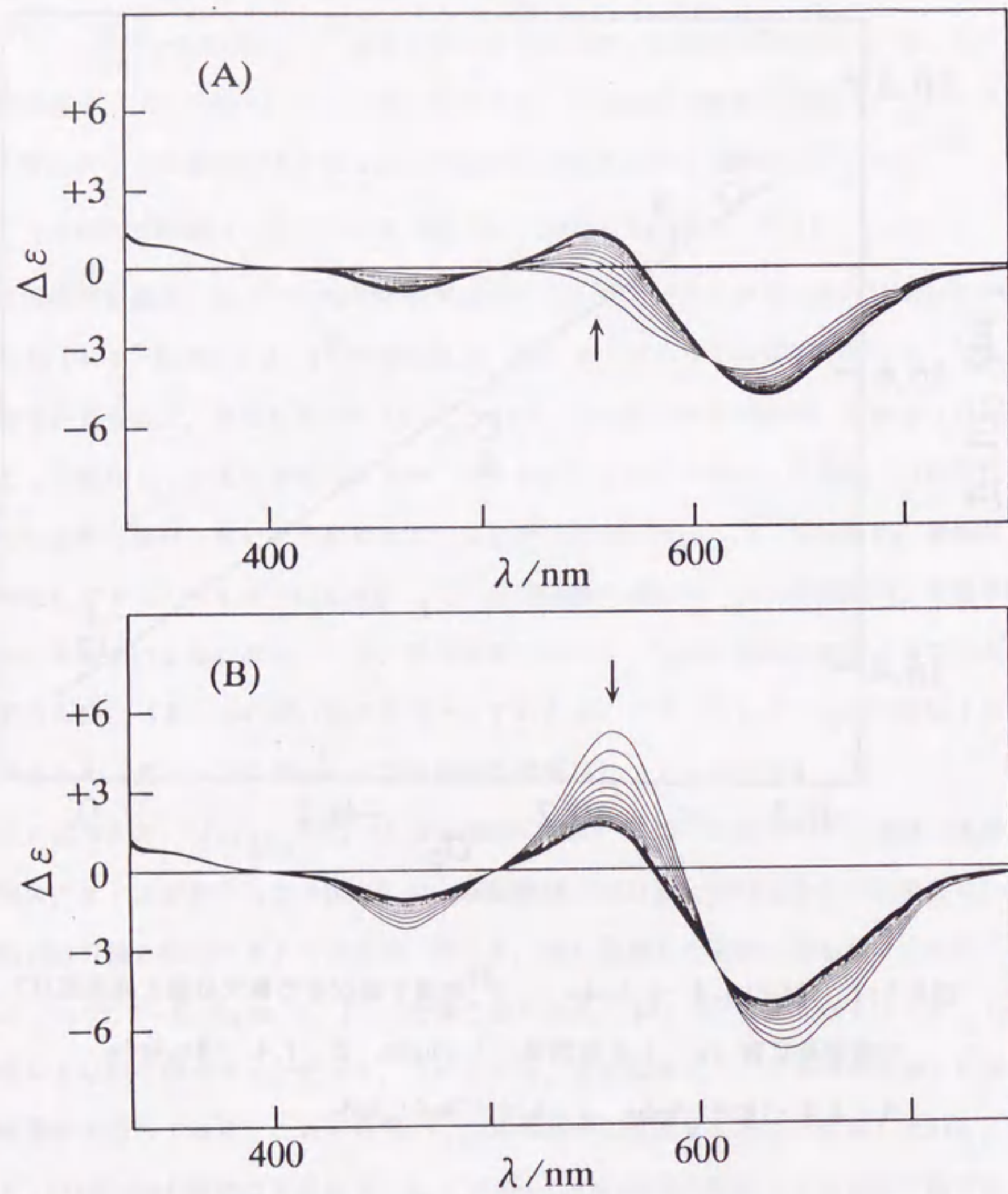


図4.1-8 $(+)_589$ -[Cr(4,4'-(MeO)₂bpdo)₃](ClO₄)₃·2H₂Oの
CDスペクトルの変化(30.0℃, 水溶液). 溶解後10~180分, 10分間隔.
(A)異性体I(1e1₃), (B)異性体II(1e1₂·ob)

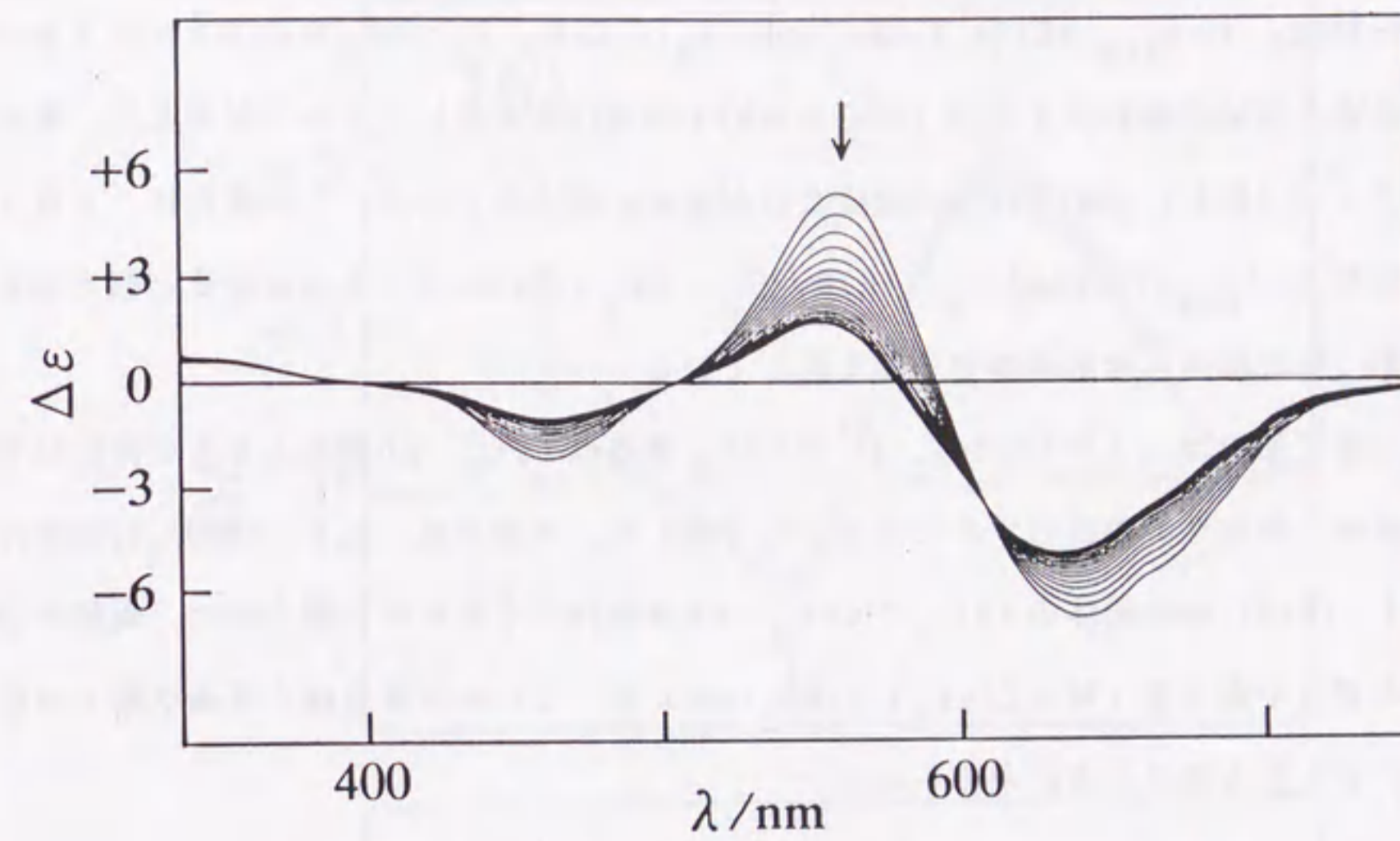


図4.1-9 $(+)_589$ -1e1₂·ob-[Cr(4,4'-(EtO)₂bpdo)₃](ClO₄)₃·2H₂O
のCDスペクトルの変化(異性体II, 30.0℃, 水溶液). 溶解後10~180分,
10分間隔.

られなかった。

図4.1-10は、 $(-)_589-[Cr(4,4'-Me_2bpdo)_3](ClO_4)_3 \cdot 4H_2O$ のCDスペクトルの変化である。初めの速いステップ(図4.1-10A)では等CD点を伴いパターンが変化し、後の遅いステップ(図4.1-10B)ではCDの強度だけが徐々に減少している。この変化は、2章1節で示した $(-)_589-[Cr(bpdo)_3](ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$ のCDスペクトルの変化と似ており、 $4,4'-Me_2bpdo$ 錯体も水溶液中でラセミ化している。

先に2章1節では、 $[Cr(bpdo)_3]^{3+}$ の $1el_3$ 構造は $1el_2 \cdot ob$ 構造よりも立体的にやや安定だが、安定性の差はわずかであろうと予測した。本節では、 $4,4'-(MeO)_2bpdo$ 錯体及び $4,4'-(EtO)_2bpdo$ 錯体の $1el_3$ と $1el_2 \cdot ob$ 異性体がそれぞれ分離された。両錯体の水溶液中での平衡定数($K = [1el_3]/[1el_2 \cdot ob]$)が、これらの異性体と平衡状態での吸収スペクトルから次のように求められた。

$4,4'-(MeO)_2bpdo$ 錯体: $K = 1.6$

$4,4'-(EtO)_2bpdo$ 錯体: $K = 1.5$

水溶液中では $1el_3$ 構造がやや安定であることが確かめられた。いずれの錯体でも、少なくとも $30 \sim 55^\circ C$ で平衡状態の吸収スペクトルには差異が見られず、異性体分布の温度依存性は小さいものと考えられる。一方 $4,4'-Me_2bpdo$ 錯体の平衡定数は、 $bpdo$ 錯体と同様に、求められなかった。しかし、前述のようにいずれの $[Cr(4,4'-X_2bpdo)_3]^{3+}$ も、平衡状態の水溶液中での $1el_3$ と $1el_2 \cdot ob$ 異性体の分布は似ているように思われた。このことは、 $4,4'-(MeO)_2bpdo$ 錯体と $4,4'-(EtO)_2bpdo$ 錯体で求められた平衡定数がよく似た値であることから支持される。上記の平衡定数から、 $1el_2 \cdot ob \rightleftharpoons 1el_3$ のエネルギー差($\Delta G, 35.0^\circ C$)を算出した。

$4,4'-(MeO)_2bpdo$ 錯体: $\Delta G = 1.2 kJ/mol$

$4,4'-(EtO)_2bpdo$ 錯体: $\Delta G = 1.0 kJ/mol$

2章1節で予測したように、水溶液中での $1el_3$ と $1el_2 \cdot ob$ 構造の間のエネルギー差はわずかであった。

[2] $[Cr(4,4'-X_2bpdo)_3]^{3+}$ の異性化反応

$[Cr(4,4'-X_2bpdo)_3]^{3+}$ の水溶液中での異性化反応速度定数(k_{obs}^i)を、それぞれ

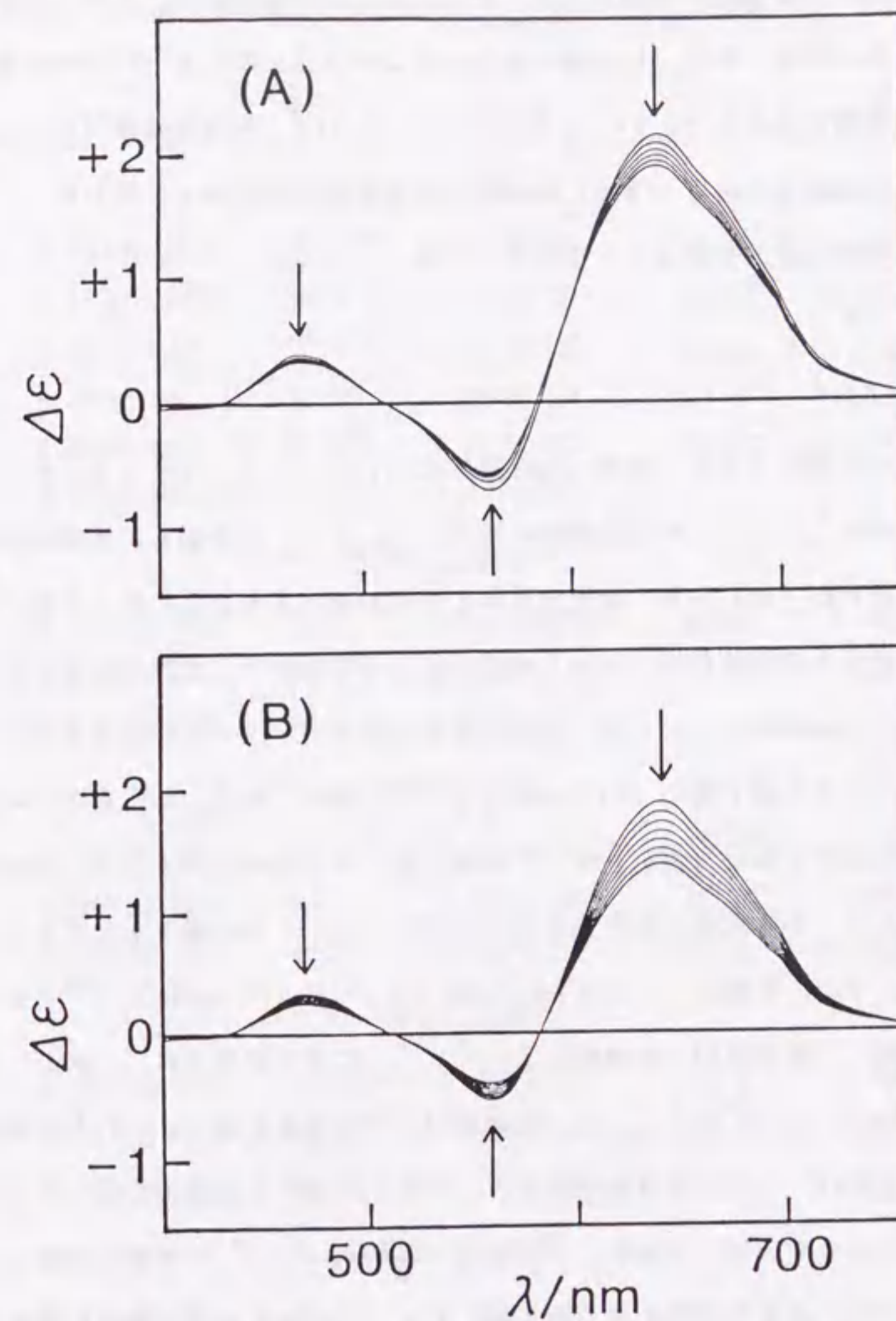
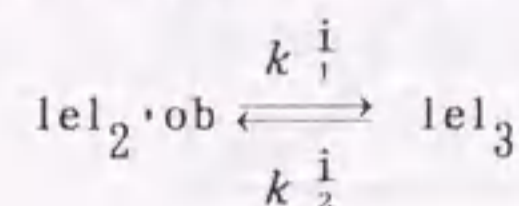


図4.1-10 $(-)_589-[Cr(4,4'-Me_2bpdo)_3](ClO_4)_3 \cdot 4H_2O$ のCDスペクトルの変化($35.0^\circ C$, 水溶液)。反応時間(分): (A): 5, 10, 20, 30, 40, 50; (B): 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200。

吸光度 (620nm) の変化から求めた (表4.1-2). いずれの錯体の k_{obs}^i も, 錯体の濃度に依存しなかった. また, k_{obs}^i は溶液の水素イオンやフリーの $4,4\text{-}X_2\text{bpdo}$ の濃度に依存せず, 分子内機構を示唆した. $1e1_3$ 異性体 (I) と $1e1_2\text{'ob}$ 異性体 (II) の k_{obs}^i は, $4,4\text{-(MeO)}_2\text{bpdo}$ 錯体も $4,4\text{-(EtO)}_2\text{bpdo}$ 錯体も実験誤差範囲内で一致した. これは, 異性化が次のように可逆的であることを示している.



$4,4\text{-(MeO)}_2\text{bpdo}$ 錯体と $4,4\text{-(EtO)}_2\text{bpdo}$ 錯体について, $k_{\text{obs}}^i (=k_1^i + k_2^i)$ と前述の平衡定数 ($=k_1^i/k_2^i$) から各速度定数 (k_1^i, k_2^i) を算出し, 正逆反応の活性化パラメータを求めた (表4.1-3). 平衡定数が1に近い値であったことから予測されるように, 正反応と逆反応の活性化パラメータの値はどちらの錯体でもそれぞれよく似ていた. 一方 $4,4\text{-Me}_2\text{bpdo}$ 錯体については, 正逆反応の活性化パラメータの値を求めることができなかった. そこで2章1節の $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ と同様に, 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 (表4.1-4). この表には, その他の $[\text{Cr}(4,4\text{-}X_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ についても, k_{obs}^i から求められた見かけの活性化パラメータの値を示してある.

表4.1-4のように, 本節の $[\text{Cr}(4,4\text{-}X_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ は $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ と比べていずれも異性化が遅く, 置換基(X)の種類によって k_{obs}^i に違いが見られた. 図4.1-11には, $[\text{Cr}(4,4\text{-}X_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の k_{obs}^i と, 置換基(X)の置換基定数 (σ_p) との関係プロットした. 置換基(X)の電子供与性が増すと, 異性化は遅くなる傾向を示している. しかし比例関係からはやや逸脱しており, $[\text{Cr}(4,4\text{-}X_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の異性化速度にはその他の要因も関与しているように見える. 例えば, $4,4\text{-}X_2\text{bpdo}$ キレート環のMeO基やEtO基の酸素原子は, 溶媒の水分子と水素結合する可能性がある. もしそのような水素結合が形成されれば, キレート環の配座はより反転しにくくなり, 異性化は遅くなるように思われる. 一方 $4,4\text{-Me}_2\text{bpdo}$ や bpdo のキレート環は疎水的であり, これらキレート環と水分子との水素結合は考えにくい. このことも, 異性化速度と σ_p との間により比例関係が見られなかった原因の1つではないかと思われる. これら錯体の異性化速度に及ぼす置換基(X)に効果については, 次に述べるラセミ化と併せて考察する.

表4.1-2 $[\text{Cr}(\text{L})_3]^{3+}$ の異性化反応速度定数 ($k_{\text{obs}}^i/10^{-3}\text{ s}^{-1}$, 水溶液, $I=0.1$)

t/°C	k_{obs}^i	t/°C	k_{obs}^i	t/°C	k_{obs}^i
L=4,4'-Me ₂ bpdo ^{a)}					
20.0	0.755±0.002	30.0 ^{c)}	2.53±0.01	35.0 ^{d,e)}	4.39±0.03
20.0 ^{b)}	0.753±0.003	30.0 ^{d)}	2.55±0.02	35.0 ^{e)}	4.38±0.04
25.0	1.39±0.01	30.0 ^{e)}	2.52±0.02	40.0	7.41±0.07
25.0 ^{c)}	1.38±0.01	35.0	4.39±0.03	40.0 ^{b)}	7.53±0.09
30.0	2.52±0.01	35.0 ^{b)}	4.41±0.03	40.0 ^{c)}	7.48±0.07
30.0 ^{b)}	2.53±0.02	35.0 ^{c)}	4.42±0.02		
L=4,4'-(MeO) ₂ bpdo ^{f)}					
30.0	0.345±0.003	35.0 ^{c)}	0.642±0.004	45.0	1.85±0.02
30.0 ^{c)}	0.348±0.003	35.0 ^{e)}	0.644±0.003	50.0	3.11±0.03
35.0	0.647±0.004	40.0	1.10±0.02		
L=4,4'-(MeO) ₂ bpdo ^{g)}					
30.0	0.347±0.003	35.0 ^{c)}	0.641±0.003	40.0 ^{e)}	1.08±0.02
30.0 ^{c)}	0.344±0.003	40.0	1.11±0.02	45.0	1.86±0.02
35.0	0.647±0.003	40.0 ^{c)}	1.09±0.02	50.0	3.13±0.03
L=4,4'-(EtO) ₂ bpdo ^{f)}					
30.0	0.315±0.002	40.0	1.01±0.01	45.0 ^{c)}	1.69±0.02
30.0 ^{c)}	0.311±0.003	40.0 ^{e)}	1.02±0.03	50.0	2.83±0.02
35.0	0.578±0.003	45.0	1.70±0.01		
L=4,4'-(EtO) ₂ bpdo ^{g)}					
30.0	0.318±0.002	40.0	1.04±0.02	45.0 ^{c)}	1.67±0.02
30.0 ^{c)}	0.313±0.004	40.0 ^{e)}	1.02±0.01	50.0	2.85±0.02
35.0	0.581±0.003	45.0	1.68±0.02		

a) ラセミ体の硝酸塩. b) ラセミ体の過塩素酸塩. c) 0.1 mol/dm³ の塩酸中.

d) (-)₅₈₉ 異性体. e) 0.05 mol/dm³ のフリーの $4,4\text{-}X_2\text{bpdo}$ を含む水溶液中.

f) (+)₅₈₉- $1e1_3$ 異性体. g) (+)₅₈₉- $1e1_2\text{'ob}$ 異性体.

表4.1-3 水溶液中での $[\text{Cr}(\text{L})_3]^{3+}$ の異性化の正反応と逆反応の
各速度定数と活性化パラメータ^{a)}

L	k^i b)	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	$\Delta G_{308.2}^\ddagger$	
		10^{-4} s^{-1}	kJ mol^{-1}	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	kJ mol^{-1}
4,4'-(EtO) ₂ bpdo:	k_1^i	3.47	86.4±1.2	-31.2±3.7	96.0±1.7
	k_2^i	2.31	86.4±1.2	-34.6±3.7	97.0±1.7
4,4'-(MeO) ₂ bpdo:	k_1^i	3.98	86.2±1.3	-30.8±4.1	95.8±1.9
	k_2^i	2.49	86.2±1.3	-34.7±4.1	96.9±1.9

a) $\text{lel}_2 \cdot \text{ob} \xrightleftharpoons[k_2^i]{k_1^i} \text{lel}_3$. b) 35.0°C.

表4.1-4 $[\text{Cr}(\text{L})_3]^{3+}$ の水溶液中での異性化反応速度定数 (k_{obs}^i , 35.0°C) と
見かけの活性化パラメータ^{a)}

L	σ_p b)	k_{obs}^i	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	$\Delta G_{308.2}^\ddagger$
		10^{-4} s^{-1}	kJ mol^{-1}	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	kJ mol^{-1}
bpdo ^{c)}	0	86.6	79.6±1.1	-26.1±3.8	87.6±2.3
4,4'-Me ₂ bpdo	-0.17	43.9	84.8±0.7	-15.2±2.1	89.5±1.0
4,4'-(EtO) ₂ bpdo ^{d)}	-0.24	5.78	86.4±1.2	-26.9±3.7	94.7±1.7
4,4'-(MeO) ₂ bpdo ^{d)}	-0.27	6.47	86.2±1.3	-26.8±4.1	94.5±1.9

a) $k_{\text{obs}}^i (=k_1^i + k_2^i)$ から求めた. b) 置換基 (X) の Hammett の置換基定数, 文献 240.
c) 2章1節. d) (+)₅₈₉-lel₃ 異性体.

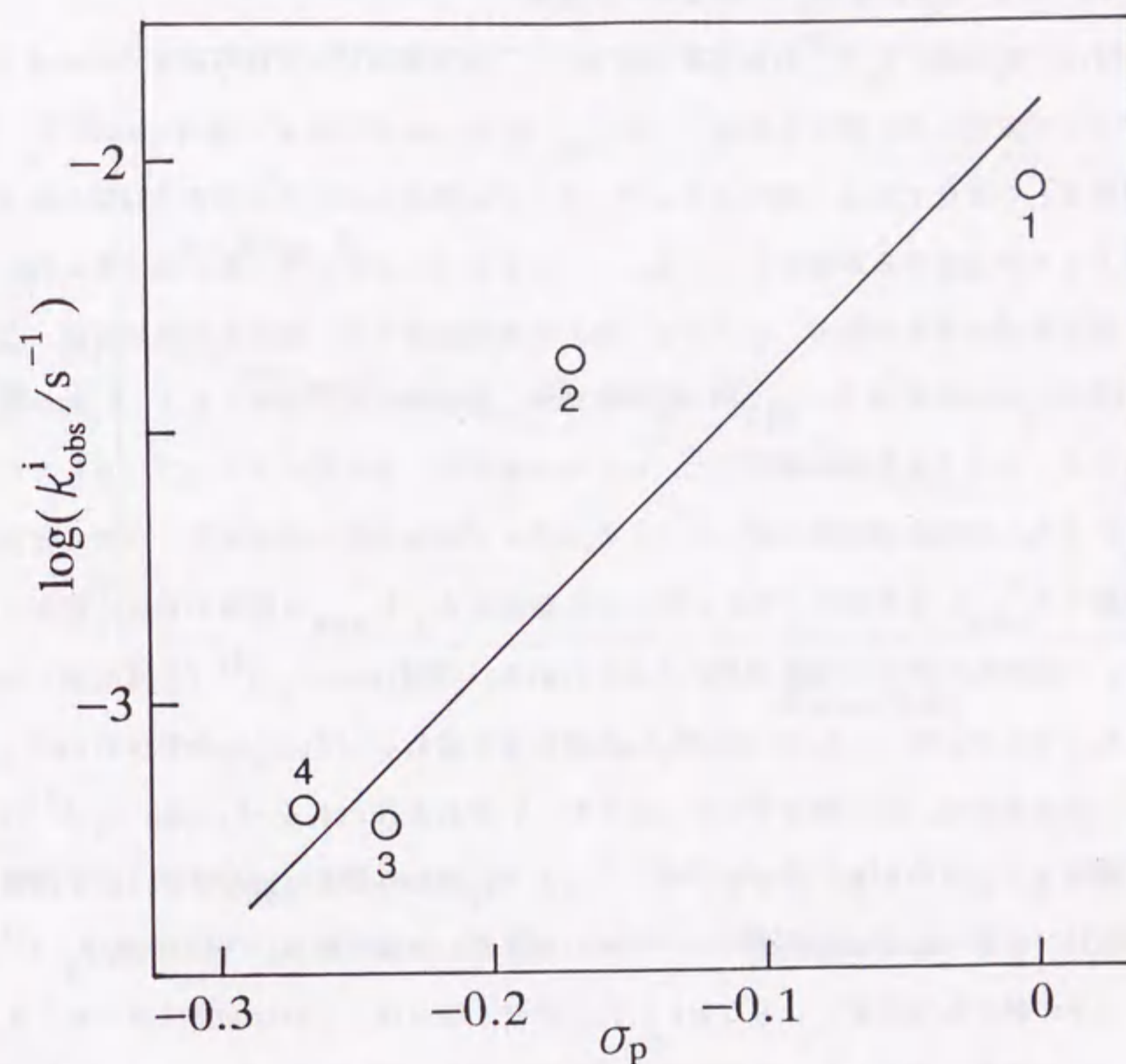


図4.1-11 $[\text{Cr}(4,4'\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の異性化速度定数 (35.0°C, 水溶液) と
置換基 (X) の置換基定数 (σ_p) との関係. 1 : bpdo, 2 : 4,4'-Me₂bpdo,
3 : 4,4'-(EtO)₂bpdo, 4 : 4,4'-(MeO)₂bpdo

[3] $[\text{Cr}(4,4\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ のラセミ化反応

$[\text{Cr}(4,4\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の旋光度 (589 nm) は、水溶液中でいずれも速度の異なる2つのステップで変化した。図4.1-12は、 $(+)\text{}_{589}\text{-1el}_2\text{-ob-}[\text{Cr}(4,4\text{-(MeO)}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ (異性体 II) の変化である。図のステップ (B) では吸収スペクトルの変化は見られず、CDスペクトルは強度のみが減少している。このことから、ステップ (B) はラセミ化による旋光度の変化と考えられる。ステップ (B) の旋光度変化は1次反応速度則に従った。 $4,4\text{-(MeO)}_2\text{bpdo}$ 錯体の $(+)\text{}_{589}\text{-1el}_3$ 異性体や、その他の光学活性な $4,4\text{-X}_2\text{bpdo}$ 錯体も2つのステップで旋光度が変化した。いずれの錯体も、後の遅いステップ (B) での変化はそれぞれ1次反応速度則に従った。このステップの旋光度の変化から、ラセミ化反応速度定数 ($k_{\text{obs}}^{\text{r}}$) を求めた (表4.1-5)。どの錯体でも、 $k_{\text{obs}}^{\text{r}}$ は錯体の濃度に依存しなかった。それぞれの錯体の活性化パラメータの値を、 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ (2章1節) も含めて表4.1-6にまとめた。 $4,4\text{-(MeO)}_2\text{bpdo}$ 錯体または $4,4\text{-(EtO)}_2\text{bpdo}$ 錯体の 1el_3 と $1\text{el}_2\text{-ob}$ 異性体は、同じ速度でラセミ化した。いずれの $[\text{Cr}(4,4\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ のラセミ化速度も、溶液の水素イオンやフリーの $4,4\text{-X}_2\text{bpdo}$ の濃度に依存せず、分子内機構を示唆した。これら錯体の活性化パラメータの値は互いに似ており、 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ のパラメータの値ともやや似ている (表4.1-6)。2章1節では、このbpdo錯体のラセミ化は分子内 twist 機構と考察した。分子モデルで考察すると、 $[\text{Cr}(4,4\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ が3回軸の回りで twist してラセミ化する過程で、置換基(X) は立体的な影響を及ぼさないように見える。以上のことから、いずれの $[\text{Cr}(4,4\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ も同様に分子内 twist 機構でラセミ化しているように思われる。

前述の異性化と同様に、 $[\text{Cr}(4,4\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ のラセミ化も置換基(X) の種類によって速度が異なっており、 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ と比べていずれも遅かった。図4.1-13に、ラセミ化反応速度定数 ($k_{\text{obs}}^{\text{r}}$) と置換基(X) の電子供与性 (σ_{p}) との関係プロットした。 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ も含めてよい比例関係が見られ、置換基(X) の電子供与性が増すにつれてラセミ化が遅くなることを示した。第1章の図1.1に示したピリジン N-オキシド (pyo) の共鳴構造から類推すると、 $4,4\text{-X}_2\text{bpdo}$ の電子供与性の置換基(X) は、N-オキシド酸素原子上の電子密度を増加させるように見える。この電子密度が増せば、Cr(III) と $4,4\text{-X}_2\text{bpdo}$ との配位結合 (Cr-O) が強まり、配位子場分裂 (10Dq) の大きさは増す

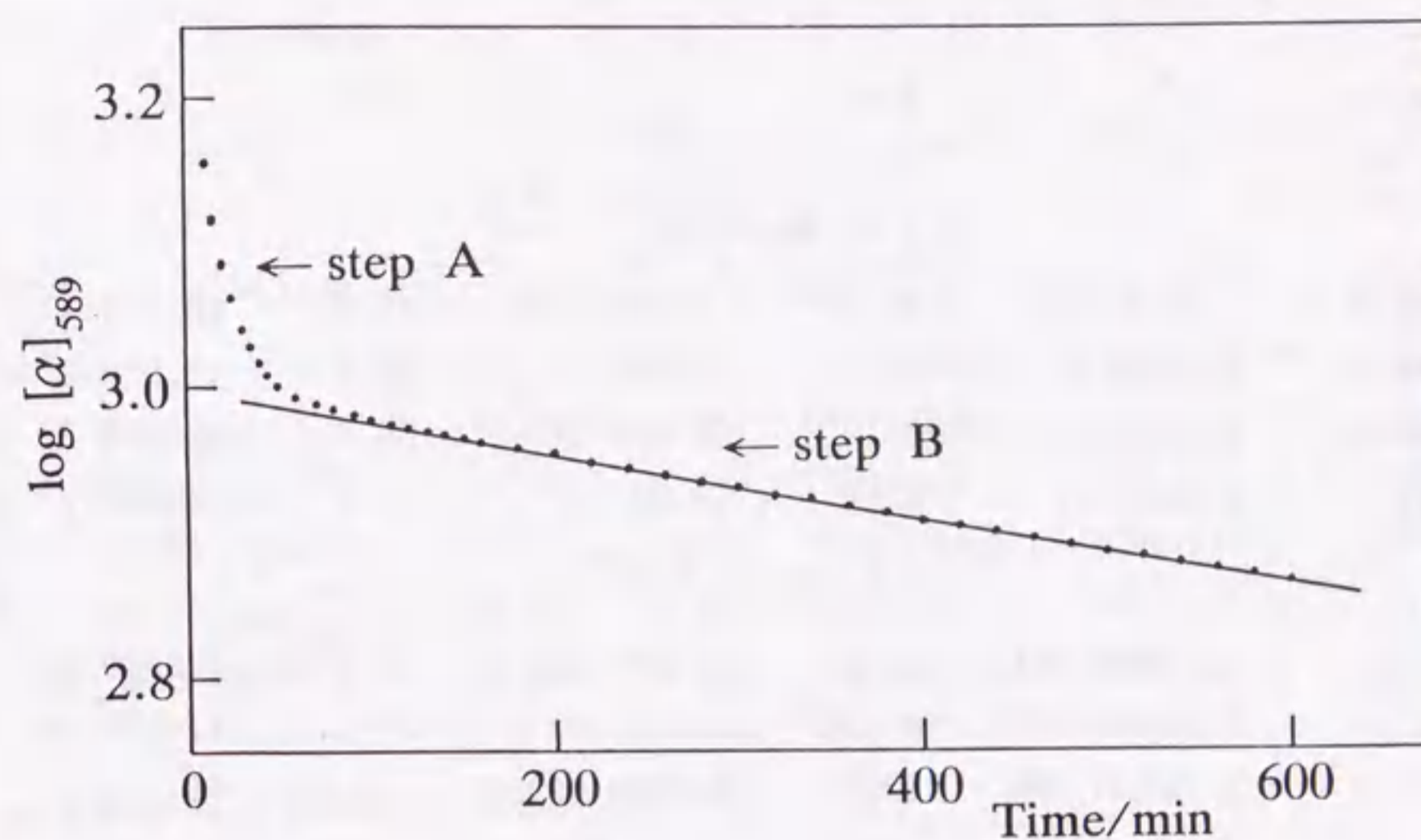


図4.1-12 $(+)\text{}_{589}\text{-1el}_2\text{-ob-}[\text{Cr}(4,4\text{-(MeO)}_2\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の旋光度の変化 (589nm, 40.0°C, 水溶液), 錯体の濃度 = 4.71 mmol/dm³.

表4.1-5 $[\text{Cr}(\text{L})_3]^{3+}$ のラセミ化反応速度定数 ($k_{\text{obs}}^r / 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 水溶液, $I=0.1$)

t/°C	k_{obs}^r	t/°C	k_{obs}^r	t/°C	k_{obs}^r
L=4,4'-Me ₂ bpdo ^{a)}					
35.0	3.46±0.03	40.0 ^{d)}	6.09±0.02	45.0 ^{b,d)}	10.1±0.1
40.0	6.09±0.02	45.0	10.2±0.1	50.0	17.8±0.2
40.0 ^{b)}	6.10±0.01	45.0 ^{c)}	10.0±0.2	50.0 ^{c)}	17.6±0.3
40.0 ^{c)}	6.12±0.01	45.0 ^{d)}	10.2±0.2	55.0	29.5±0.2
L=4,4'-(MeO) ₂ bpdo ^{e)}					
35.0	0.490±0.004	45.0	1.53±0.02	50.0 ^{c)}	2.61±0.03
40.0	0.872±0.007	45.0 ^{d)}	1.51±0.02	55.0	4.41±0.05
40.0 ^{c)}	0.867±0.008	50.0	2.60±0.04		
L=4,4'-(MeO) ₂ bpdo ^{f)}					
35.0	0.493±0.005	45.0	1.51±0.02	50.0 ^{c)}	2.58±0.04
40.0	0.873±0.009	45.0 ^{d)}	1.53±0.02	55.0	4.45±0.05
40.0 ^{c)}	0.869±0.007	50.0	2.59±0.03		
L=4,4'-(EtO) ₂ bpdo ^{e)}					
35.0	0.611±0.005	45.0 ^{c)}	1.79±0.03	50.0 ^{c)}	3.12±0.03
40.0	1.07±0.01	45.0 ^{d)}	1.82±0.02	55.0	5.20±0.05
45.0	1.82±0.02	50.0	3.14±0.02		
L=4,4'-(EtO) ₂ bpdo ^{f)}					
35.0	0.608±0.006	45.0 ^{c)}	1.80±0.02	50.0 ^{c)}	3.15±0.04
40.0	1.07±0.01	45.0 ^{d)}	1.79±0.02	55.0	5.23±0.05
45.0	1.81±0.02	50.0	3.17±0.02		

a) (-)₅₈₉異性体, b) (+)₅₈₉異性体, c) 0.1 mol/dm³ の塩酸中,

d) 0.05 mol/dm³ のフリーの4,4'-X₂bpdoを含む水溶液中, e) (+)₅₈₉-1el₃異性体,

f) (+)₅₈₉-1el₂'ob異性体.

表4.1-6 $[\text{Cr}(\text{L})_3]^{3+}$ の水溶液中でのラセミ化反応速度定数 (35.0°C) と活性化

パラメータ

L	$\sigma_p^a)$	k_{obs}^r 10 ⁻⁵ s ⁻¹	ΔH^\ddagger kJ mol ⁻¹	ΔS^\ddagger J K ⁻¹ mol ⁻¹	$\Delta G_{308.2}^\ddagger$ kJ mol ⁻¹
bpdo ^{b)}	0	32.0	76.5±0.3	-64.0±1.0	96.2±0.7
4,4'-Me ₂ bpdo	-0.17	3.46	87.5±0.6	-46.8±2.0	102±1
4,4'-(EtO) ₂ bpdo ^{c)}	-0.24	0.611	87.8±0.5	-61.1±1.3	106±1
4,4'-(EtO) ₂ bpdo ^{d)}	-0.24	0.608	88.0±0.7	-59.5±2.1	106±2
4,4'-(MeO) ₂ bpdo ^{c)}	-0.27	0.490	89.7±0.4	-55.9±0.8	107±1
4,4'-(MeO) ₂ bpdo ^{d)}	-0.27	0.493	89.7±0.5	-55.9±1.5	107±1

a) 置換基 (X) の Hammett の置換基定数, b) 2章1節,

c) (+)₅₈₉-1el₃異性体, d) (+)₅₈₉-1el₂'ob異性体.

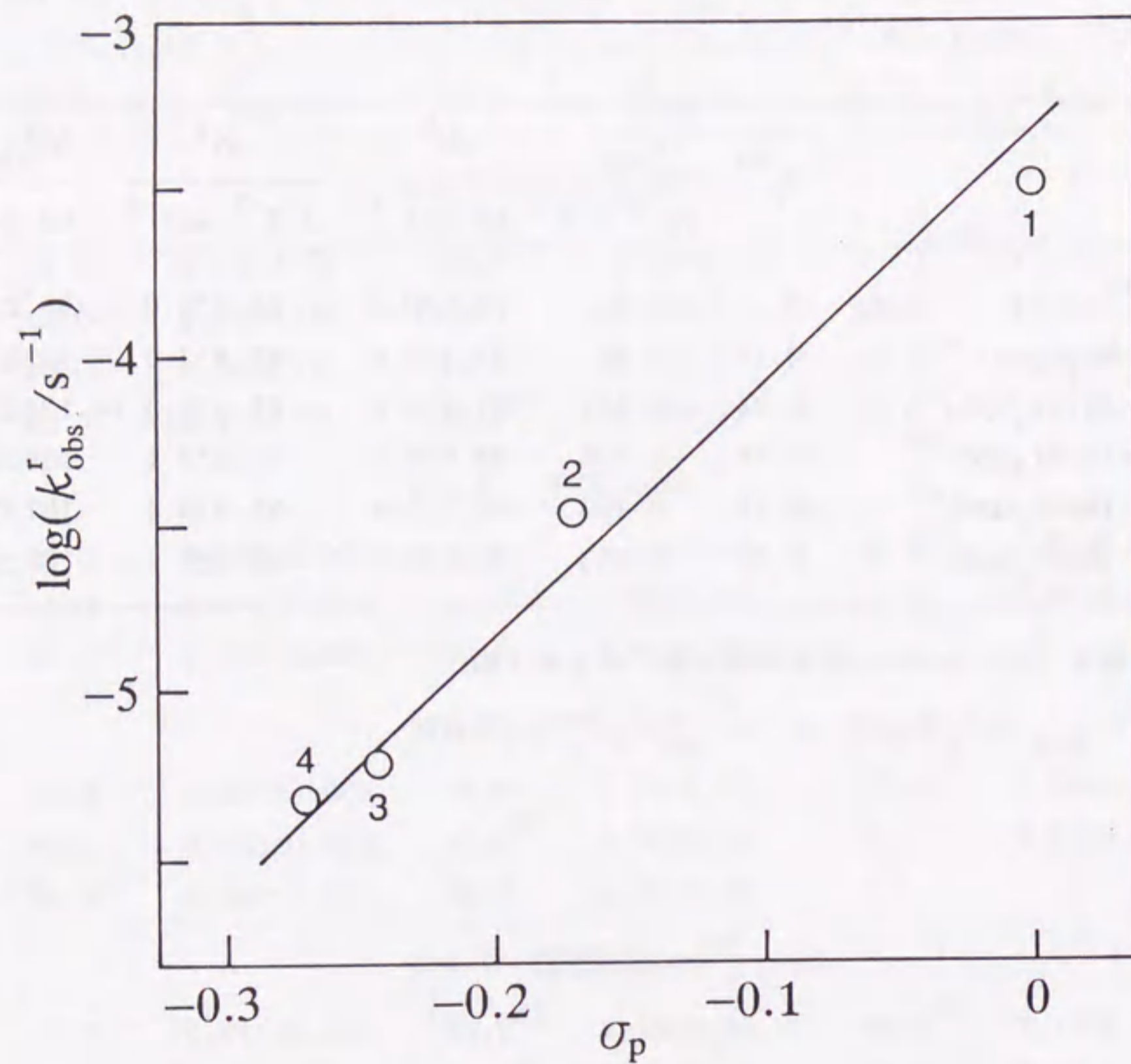


図4.1-13 $[\text{Cr}(4,4'\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ のラセミ化速度定数 (35.0°C, 水溶液) と置換基(X) の置換基定数 (σ_p) との関係. 1 : bpdo, 2 : 4,4'-Me₂bpdo, 3 : 4,4'-(EtO)₂bpdo, 4 : 4,4'-(MeO)₂bpdo

あろう。このことは、先に図4.1-7で示したように、置換基(X)の電子供与性が増すにつれて、4,4'-X₂bpdo錯体の10Dq値が増加していることから支持される。このようにして配位結合(Cr-O)が強められれば、4,4'-X₂bpdoキレート環の配座は反転($\delta \rightleftharpoons \lambda$)しにくくなるはずである。前述のように置換基(X)の電子供与性が増すと、4,4'-X₂bpdo錯体の異性化、すなわちキレート環の反転は遅くなる傾向が見られた。この結果も、Cr(III)と4,4'-X₂bpdoとの配位結合が、置換基(X)の電子供与性によって強められていること支持する。配位結合が強められれば、4,4'-X₂bpdoキレート環の配置も反転($\Delta \rightleftharpoons \Lambda$)しにくくなるであろう。このようにして $[\text{Cr}(4,4'\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ のラセミ化は、置換基(X)の電子供与性が増すにつれて遅くなったものと考えられる。

4・2 アセチルアセトナートの3位誘導体を配位子とするビス(2,2'-ピピリジン N,N'-ジオキソド)クロム(III)錯体の異性化とラセミ化反応

3章3節で示したように, $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は $1e1_2$ 構造で結晶化するが, 水に溶解すると速やかに $1e1 \cdot ob$ 構造に異性化した. この異性化は可逆的であり, 平衡状態の水溶液にはほぼ等量の $1e1_2$ と $1e1 \cdot ob$ 異性体が含まれていると推測された. また, この錯体は水溶液中で徐々にラセミ化した(3章3節). 本節では, acac^- の3位を置換した Xacac^- ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$) を含む一連の $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ を新たに合成し, 錯体の立体化学や反応性に及ぼす置換基(X)の寄与を調べた. これらの錯体にも, $1e1_2$, $1e1 \cdot ob$, 及び ob_2 の配座ジアステレオ異性体が可能である.

4・2・1 実験

[1] $[\text{Cr}(\text{Xacac})_3]$ ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$) の合成

$[\text{Cr}(\text{Clacac})_3]$ と $[\text{Cr}(\text{Bracac})_3]$ は文献^{241, 242}に従って, $[\text{Cr}(\text{NO}_2\text{acac})_3]$ は $[\text{Co}(\text{NO}_2\text{acac})_3]$ ²⁴³ に準じて, $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ から合成した. $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{acac})_3]$ は, 3-メチル-2,4-ペンタンジオン²⁴⁴ を用い $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ ²¹² と同様の方法で合成した. 錯体はクロロホルムまたはベンゼンから再結晶し, 赤褐色結晶を得た. いずれも元素分析は行わず, そのまま実験に用いた.

[2] $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ と $[\text{Cr}(\text{NO}_2\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の合成

$[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{acac})_3]$ の5g(11mmol)と $\text{bpdo} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の5.8g(28mmol)を, 15cm^3 の濃塩酸を含む70%エタノール(500cm^3)に加え, 攪拌しながら80°Cで15時間加熱した. 反応溶液を

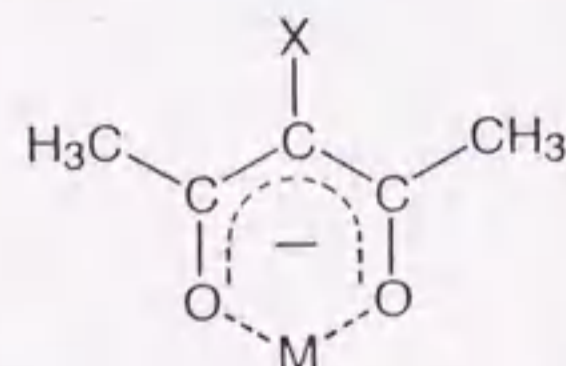


図4.2-1 Xacac^- のキレート環

減圧下で約 50cm^3 に濃縮し, SP-Sephadexカラム($\phi 4.7 \times 70\text{cm}$, $0.8\text{mol}/\text{dm}^3$ のNaCl水溶液)を用いて目的錯体を分離した(3章3節参照). 緑色の溶出液に5gの NaClO_4 を加えると, $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の過塩素酸塩が析出した. 少量の冷水で洗い, 70°Cの水から再結晶してデシケータ(P_4O_{10})内で乾燥した. $[\text{Cr}(\text{NO}_2\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ は, $[\text{Cr}(\text{NO}_2\text{acac})_3]$ から同様の方法で得られた.

$[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{acac})(\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: 緑色立方体状晶, 収量 3.2g (33%).

元素分析値: C, 41.48; H, 3.39; N, 7.40%.

計算値: C, 41.67; H, 3.50; N, 7.48%.

$[\text{Cr}(\text{NO}_2\text{acac})(\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4)_2$: 緑色立方体状晶, 収量 3.0g (38%).

元素分析値: C, 38.72; H, 2.90; N, 9.17%.

計算値: C, 38.93; H, 2.87; N, 9.08%.

[3] $[\text{Cr}(\text{Bracac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ と $[\text{Cr}(\text{Clacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の合成

これらの錯体は, $[\text{Cr}(\text{Bracac})_2(\text{en})]^+$ の合成法¹⁹⁹ に準じて得られた.

3章3節で得られた $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の3g (4.0mmol)を 70cm^3 のDMFに溶かし, N-ブロモスクシンイミド(1.3g, 7.3mmol)またはN-クロロスクシンイミド(1g, 7.5mmol)のDMF溶液(10cm^3)を, 攪拌しながら加えた. 室温(約20°C)で5分間攪拌した後, その溶液を 3dm^3 の水で希釈し, SP-Sephadexカラム($\phi 3 \times 5\text{cm}$)に通した. このカラムに水(約 5dm^3)を通してDMFを除き, 吸着した錯体を $2\text{mol}/\text{dm}^3$ のNaCl水溶液で溶離した. 緑色の溶出液に3gの NaClO_4 を加えると, 目的錯体の緑色結晶が析出した. 結晶を少量の冷水で洗い, 60°Cの水に溶かして再び NaClO_4 (2g)を加え, 再結晶した. 少量の冷水で洗い, デシケータ(P_4O_{10})内で乾燥した.

$[\text{Cr}(\text{Bracac})(\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4)_2$: 緑色針状晶, 収量 2.5g (77%).

元素分析値: C, 37.50; H, 2.83; N, 6.96%.

計算値: C, 37.30; H, 2.75; N, 6.96%.

$[\text{Cr}(\text{Clacac})(\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: 緑色立方体状晶, 収量 2.1g (68%).

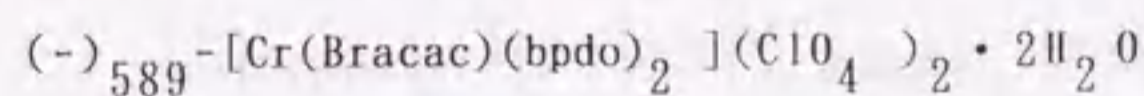
元素分析値: C, 38.82; H, 2.78; N, 7.07%.

計算値: C, 39.01; H, 3.01; N, 7.28%.

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

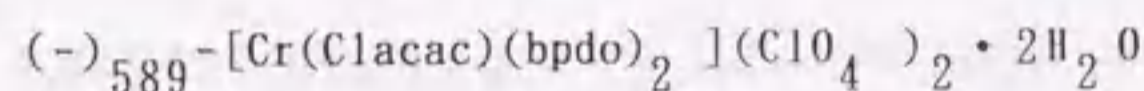
いずれの錯体も、 $\text{Ag}_2[\text{Sb}_2(\text{d-tart})_2]$ を用いて1対の対掌体に分割された。例として、 $[\text{Cr}(\text{Bracac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の分割について述べる。

$[\text{Cr}(\text{Bracac})(\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4)_2$ (2g, 2.5mmol)を水(20cm³)に加え、Dowex 1x8陰イオン交換樹脂(C1⁻形, 10g)で塩化物に換えた。この溶液に $\text{Ag}_2[\text{Sb}_2(\text{d-tart})_2]$ (2.5mmol)を加え、氷冷しながら30分間攪拌し、析出した塩化銀を濾別した。この濾液に80cm³のメタノール(NO_2acac 錯体ではエタノール)を加えると、緑色のジアステレオ塩が析出した。結晶を濾取し、メタノール(NO_2acac 錯体ではエタノール)で洗い風乾した。次に、ジアステレオ塩(1.8g)を20cm³の氷水に素早く溶かし、2gの NaClO_4 を加えると、直ちに緑色結晶が析出した。結晶を0.5mol/dm³の NaClO_4 水溶液で十分に洗い、次に少量の冷水、さらにエタノールで洗ってデシケータ(P_4O_{10})内で乾燥した。得られた錯体の水溶液は、589nmで負の旋光性を示した。ただし、 NO_2acac 錯体は589nmで正の旋光性を示した。これらの光学活性錯体は、室温の水溶液中でいずれも徐々に活性を失った。



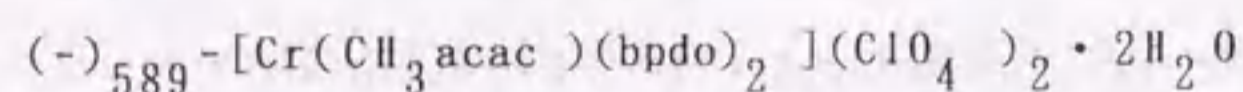
元素分析値 : C, 35.58 ; H, 3.01 ; N, 6.72%.

計算値 : C, 35.69 ; H, 3.12 ; N, 6.66%.



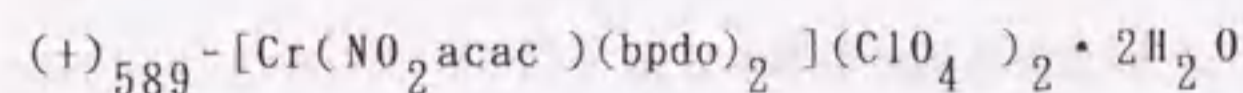
元素分析値 : C, 37.75 ; H, 3.31 ; N, 7.01%.

計算値 : C, 37.68 ; H, 3.29 ; N, 7.03%.



元素分析値 : C, 40.23 ; H, 3.63 ; N, 7.25%.

計算値 : C, 40.22 ; H, 3.76 ; N, 7.22%.



元素分析値 : C, 37.31 ; H, 3.18 ; N, 8.67%.

計算値 : C, 37.19 ; H, 3.25 ; N, 8.67%.

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

ラセミ、または光学活性な $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ 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やや水に溶けにくいのでDowex 1x8陰イオン交換樹脂(C1⁻形)を用いて塩化物に換え、620nmでの吸光度の変化を測定した。ただし、 NO_2acac 錯体は中性水溶液中で徐々に加水分解したので、酸性水溶液で測定した。いずれも濃度は4.0~7.0mmol/dm³、温度は10.0~25.0°C(±0.1°C)とした。溶液のイオン強度(I=0.1)はNaCl水溶液で調節した。いずれの錯体も、これら条件での吸光度の変化は1次反応速度則に従っていた。この変化から、異性化反応速度定数(k_{obs}^i)が求められた。

光学活性な $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ は、水溶液中でいずれも徐々に活性を失った。前述のように錯体を塩化物に換え、濃度は2.0~7.0mmol/dm³、温度は25.0~45.0°Cの範囲で589nmでの旋光度の変化を測定した。いずれの錯体も、 $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ (3章3節)と同様に、速度の異なる2つのステップで旋光度が変化した。後の遅いステップでの変化から、ラセミ化反応速度定数(k_{obs}^r)を求めた。

4・2・2 結果と考察

[1] 錯体の合成と性質

$[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ (X=CH₃, NO₂)は対応する $[\text{Cr}(\text{Xacac})_3]$ とbpdoから、3章3節の $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ と同様の方法で得られた。一方、 $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ (X=Cl, Br)は、これまでに知られていた $[\text{Cr}(\text{Bracac})_2(\text{en})]^+$ の合成法¹⁹⁹⁾に準じ、 $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ と、N-クロロスクシンイミドあるいはN-ブロモスクシンイミドから得られた。これら4つの $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ は新錯体であり、それぞれ緑色の過塩素酸塩として単離された。弱酸性の水溶液中ではいずれも安定であった。一方、 NO_2acac 錯体は中性の水溶液中で徐々に加水分解し、 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpdo})_2]^{3+}$ が生成した。その他の錯体は、中性の水溶液中でも安定であった。しかし塩基性水溶液中では、いずれも速やかに加水分解した。これらの錯体は、 $[\text{Sb}_2(\text{d-tart})_2]^{2-}$ を用いてそれぞれ1対の対掌体に分割され、難溶性のジアステレオ塩から NO_2acac 錯体は(+)₅₈₉異性体、他は(-)₅₈₉異性体を得られた。しかし、室温の水溶液中ではいずれも徐々に活性を失った。

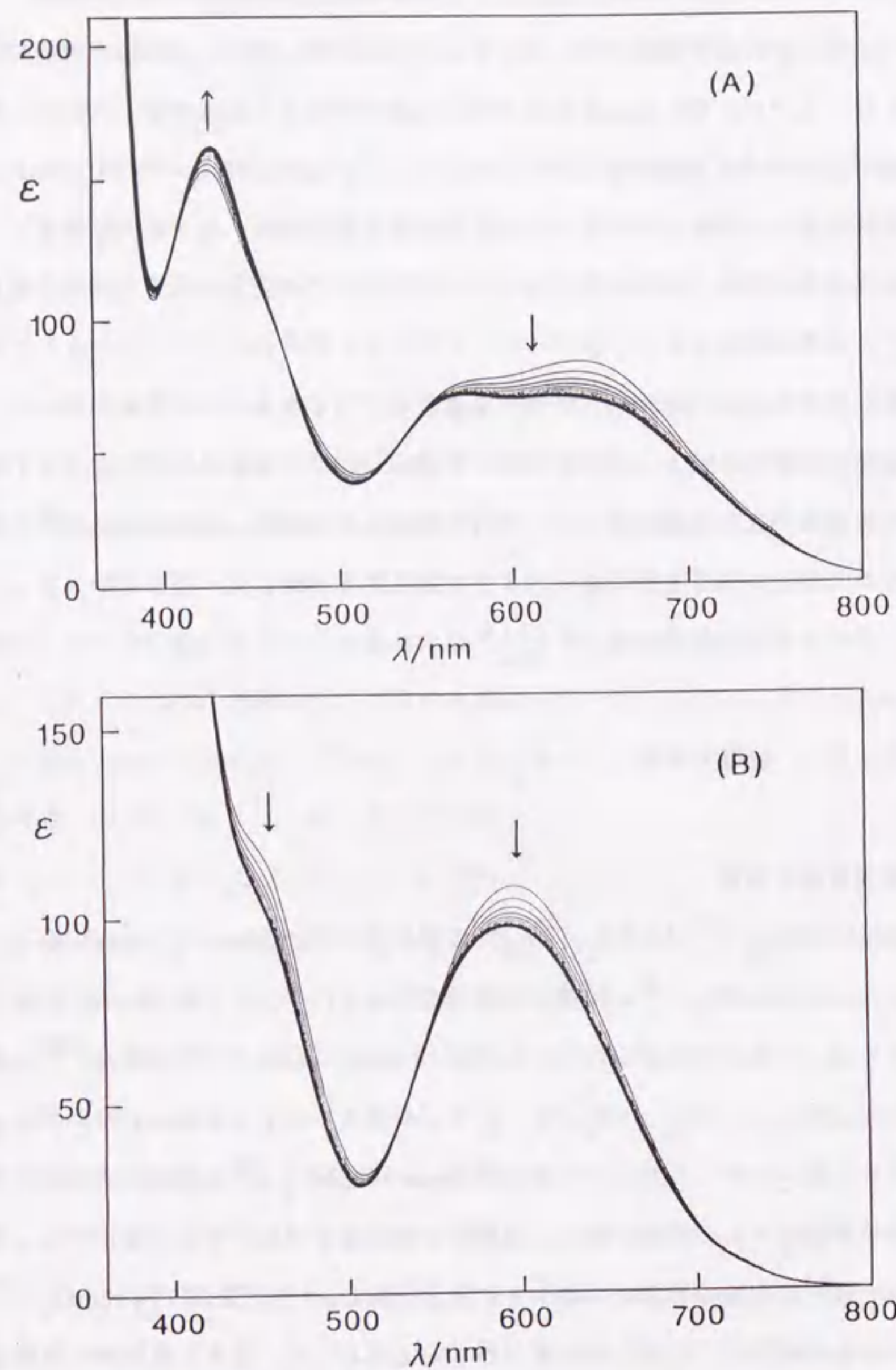


図4.2-2 $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の吸収スペクトルの変化 (18.0°C)。

(A) $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{acac})(\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (水溶液), 2~100分 (2分間隔); (B) $[\text{Cr}(\text{NO}_2\text{acac})(\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4)_2$ (10^{-2}mol/dm^3 の塩酸溶液), 1~100分(3分間隔)。

ラセミまたは光学活性な $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4)_2$ を水に溶解すると、いずれも等吸収点を伴って吸収スペクトルが変化した。例として、 CH_3acac 錯体と NO_2acac 錯体の変化を図4.2-2に示す。 Clacac 錯体と Bracac 錯体も、同様のスペクトルの変化を示した。これら Xacac 錯体の吸収スペクトルの変化は、 $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4)_2$ の変化とよく似ている。3章3節で述べたように、この acac 錯体のスペクトルの変化は、 $1e1_2$ から $1e1\cdot ob$ 構造へ可逆的に異性化しているためと考えられた。 acac 錯体と同様に Xacac 錯体の過塩素酸塩も、水溶液中で $1e1_2$ から $1e1\cdot ob$ 構造に異性化し、平衡に達しているものと考えられる。図4.2-3は、 $\Delta - [\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の $1e1_2$ と $1e1\cdot ob$ 構造の模式図である。分子モデルを用いた考察では、 Xacac キレート環の置換基(X)はこのような異性化、すなわち bpdo キレート環の配座の反転 ($\delta \leftrightarrow \lambda$) に対し、立体的な影響を及ぼさないように見える。

図4.2-4は、異性化が平衡に達した一連の $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の吸収スペクトルである。また、図4.2-5は $[\text{Cr}(\text{Xacac})_3]$ のクロロホルム溶液の吸収スペクトルである。スペクトルデータは表4.2-1にまとめた。 $[\text{Cr}(\text{Xacac})_3]$ は、置換基(X)の種類によらずよく似た第I吸収帯 (約 17700cm^{-1}) を示した。これまでの研究で、 $[\text{Co}(\text{Xacac})_3]$ の第I吸収帯の極大位置も、置換基(X)の種類にはほとんど依存しないと述べられていた²⁴⁵⁾。

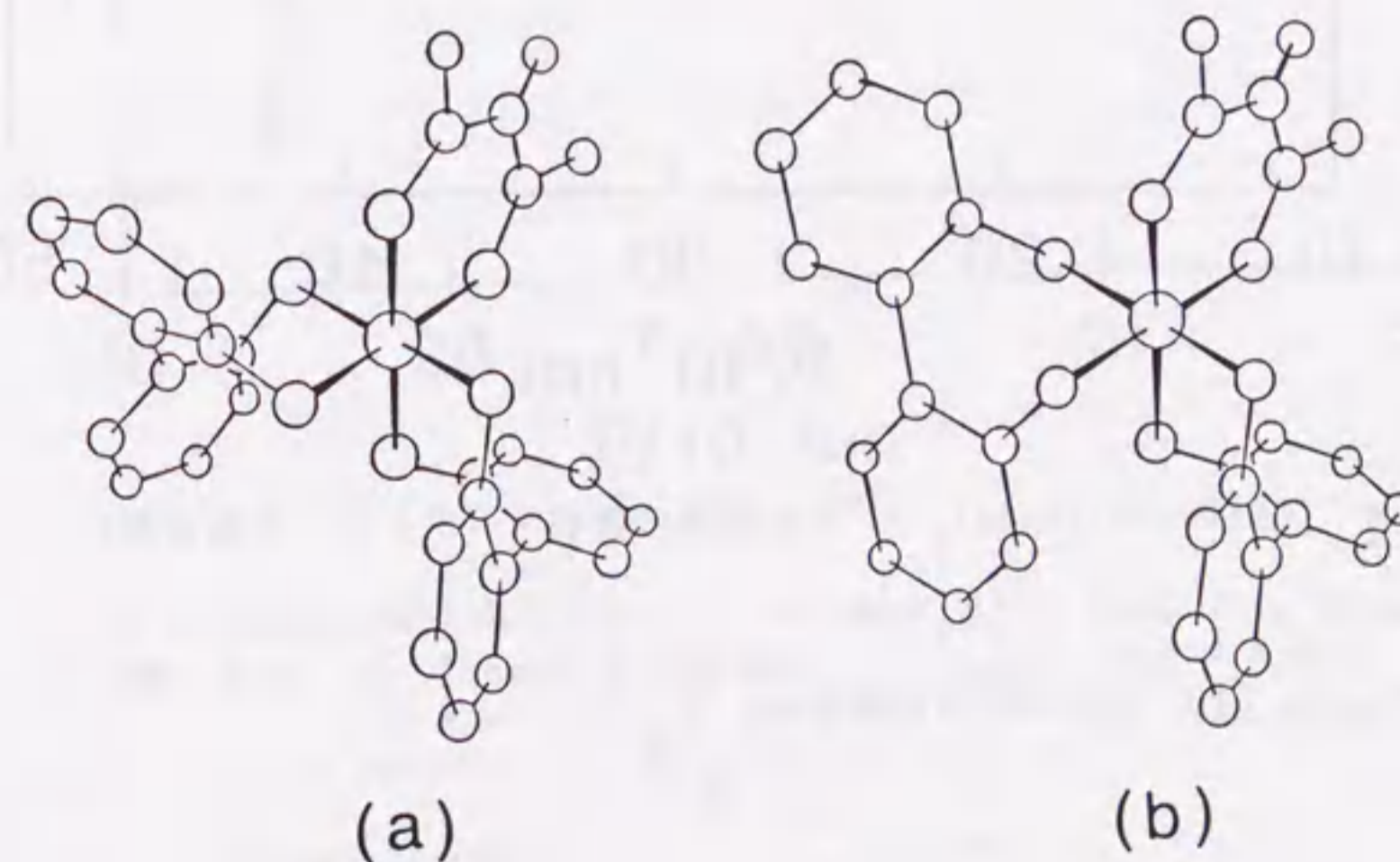


図4.2-3 $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の配座ジアステレオ異性体
(a) $\Delta(1\lambda)(1e1_2)$, (b) $\Delta(1\delta)(1e1\cdot ob)$

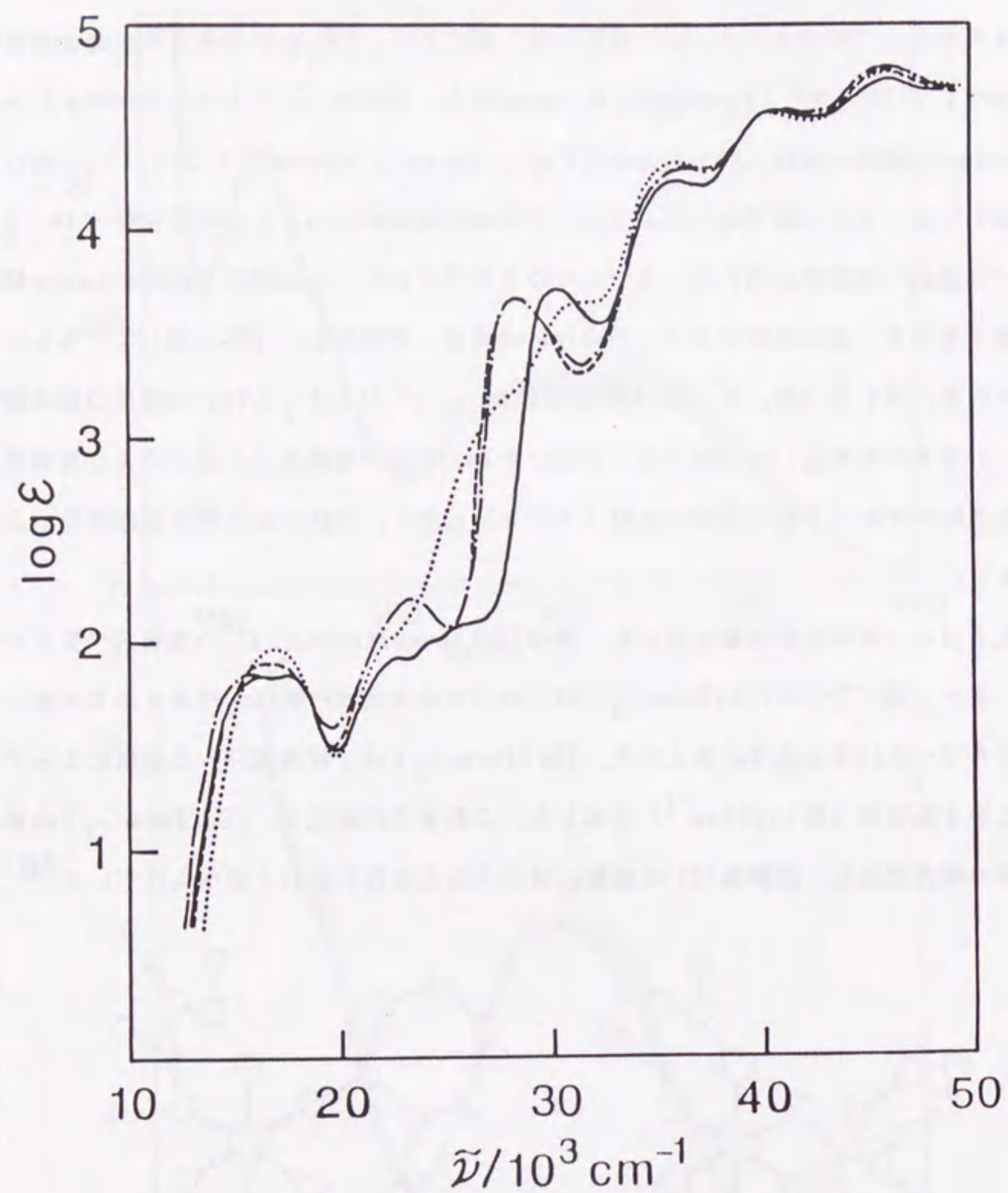


図4.2-4 $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の水溶液の吸収スペクトル(平衡状態).
 acac (——), CH_3acac (- - - -), ClacacとBracac (· · · · ·),
 NO_2acac (10^{-2}mol/dm^3 の塩酸溶液) (· · · · ·)

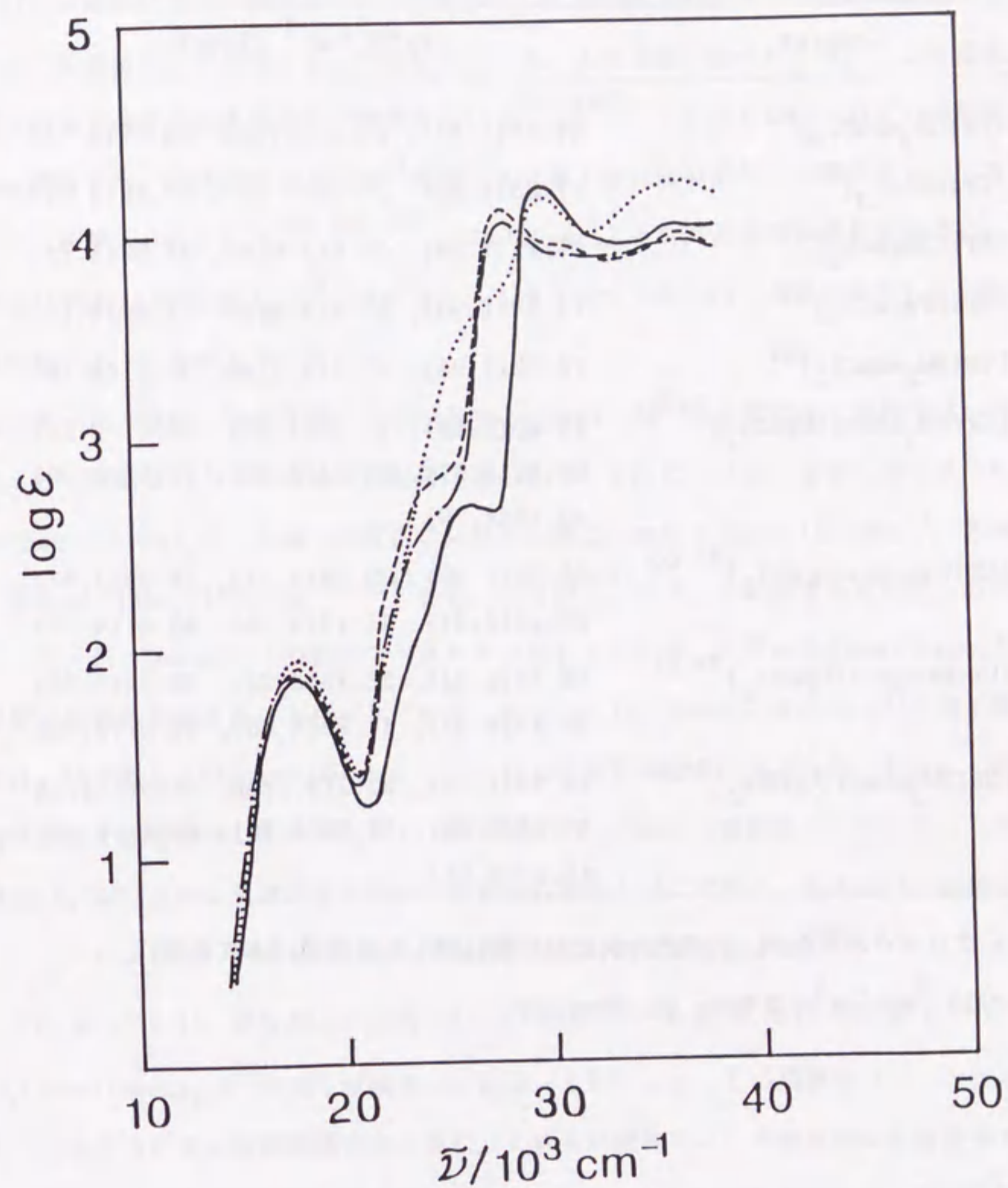


図4.2-5 $[\text{Cr}(\text{Xacac})_3]$ の吸収スペクトル(クロロホルム溶液).
 acac (——), CH_3acac (- - - -),
 ClacacとBracac (· · · · ·), NO_2acac (· · · · ·)

表4.2-1 吸収スペクトルデータ

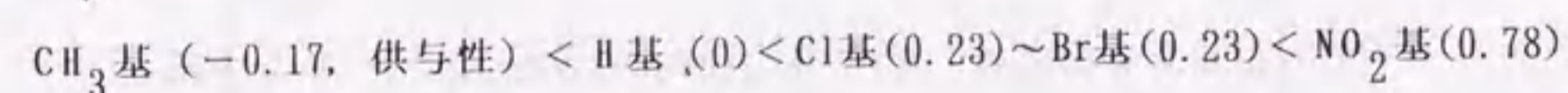
Complex	$\bar{\nu}/10^3 \text{ cm}^{-1} (\log \epsilon)$
$[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{acac})_3]^{\text{a)}}$	17.65(1.87), 25.0(2.7)sh, 28.04(4.05)
$[\text{Cr}(\text{acac})_3]^{\text{a)}}$	17.83(1.85), 26.21(2.68), 29.78(4.21)
$[\text{Cr}(\text{Clacac})_3]^{\text{a)}}$	17.71(1.89), 25.0(2.8)sh, 27.82(4.11)
$[\text{Cr}(\text{Bracac})_3]^{\text{a)}}$	17.73(1.93), 25.0(2.8)sh, 27.82(4.12)
$[\text{Cr}(\text{NO}_2\text{acac})_3]^{\text{a)}}$	17.92(1.96), 27.5(3.7)sh, 30.11(4.16)
$[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{\text{2+ b)}}$	15.80(1.84), 17.36(1.85), 23.42(2.21), 28.36(3.67), 36.21(4.30), 41.19(4.60), 45.70(4.79)
$[\text{Cr}(\text{Clacac})(\text{bpdo})_2]^{\text{2+ b)}}$	16.30(1.90), 23.53(2.21), 28.23(3.67), 36.10(4.31), 41.12(4.58), 45.87(4.79)
$[\text{Cr}(\text{Bracac})(\text{bpdo})_2]^{\text{2+ b)}}$	16.50(1.91), 23.70(2.23), 28.22(3.66), 36.10(4.32), 41.22(4.60), 45.87(4.80)
$[\text{Cr}(\text{NO}_2\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{\text{2+ b,c)}}$	16.93(1.99), 22.5(2.1)sh, 28.3(3.2)sh, 31.55(3.68), 35.95(4.36), 40.42(4.60), 46.13(4.81)

a)クロロホルム溶液. b)異性化反応が平衡に達した水溶液(本文参照).

c) 10^{-2} mol/dm^3 の塩酸中. sh: Shoulder.

一方, $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{\text{2+}}$ の第 I 吸収帯はいずれも 16500 cm^{-1} 付近に見られるが, 置換基(X)の種類によって異なるパターンを示した. $20000 \sim 32000 \text{ cm}^{-1}$ 領域の吸収スペクトルも, 置換基(X)の種類によって異なっている. 3章3節で述べたように, この領域には種々の電子遷移による吸収帯が含まれている^{214, 216}. これまでに知られている類似の Xacac 錯体でも, $20000 \sim 32000 \text{ cm}^{-1}$ 領域のスペクトルは置換基(X)の種類によって変化することが報告されていた^{199, 245, 246}. 35000 cm^{-1} よりも高波数側の紫外領域では, いずれの $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{\text{2+}}$ のスペクトルもよく似ており, Cr(III)に配位したbpdoに特徴的なパターンを示している.

先に述べたように, 平衡状態での $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{\text{2+}}$ の水溶液は, 置換基(X)の種類によって異なるパターンの第 I 吸収帯(図4.2-6)を示している. 3章3節で述べたが, $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{\text{2+}}$ の第 I 吸収帯の分裂の位置は, bpdo ($10Dq = 16300 \text{ cm}^{-1}$, 2章1節)とacac ($10Dq = 17830 \text{ cm}^{-1}$)²¹⁴から, 山寺則²¹⁷によって予測された位置と似ていた. 一方, $[\text{Cr}(\text{Xacac})_3]$ の吸収スペクトル(図4.2-5)は, いずれの Xacac も acac と似た配位子場の強さであることを示している. 従って, $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{\text{2+}}$ の第 I 吸収帯には, いずれも $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{\text{2+}}$ と似た位置に分裂が予測された. しかしこれらの錯体の第 I 吸収帯は, $\text{X} = \text{CH}_3 > \text{H} > \text{Cl} \sim \text{Br} > \text{NO}_2$ の順に分裂が縮小している. これは, 置換基(X)がパラ位に及ぼす電子吸引性の強さの順序と同じである. Hammett の置換基定数 (σ_p) によれば, 置換基(X)の電子吸引性は次の順序で増加する²⁴⁰.



$[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{\text{2+}}$ の第 I 吸収帯の半値幅 ($\Delta \bar{\nu}$) と σ_p との関係プロットすると, 図4.2-7 のようによい比例関係が見られた. これらの錯体では, 平衡状態の水溶液中での $1e1_2$ と $1e1_{ob}$ 異性体の分布は明らかではない. しかし, CH_3acac 錯体の第 I 吸収帯は溶解した直後から平衡に達するまで分裂しているが, 一方 NO_2acac 錯体の第 I 吸収帯はいずれの状態でも分裂していない. 前述のように, 置換基(X)が平衡状態での異性体分布に影響を及ぼしているようには見えない. これらのことから, 図4.2-7で見られた比例関係は, 置換基(X)の電子吸引性が増すにつれて, bpdo と Xacac の配位子場の強さが似てくることを示しているように思われる.

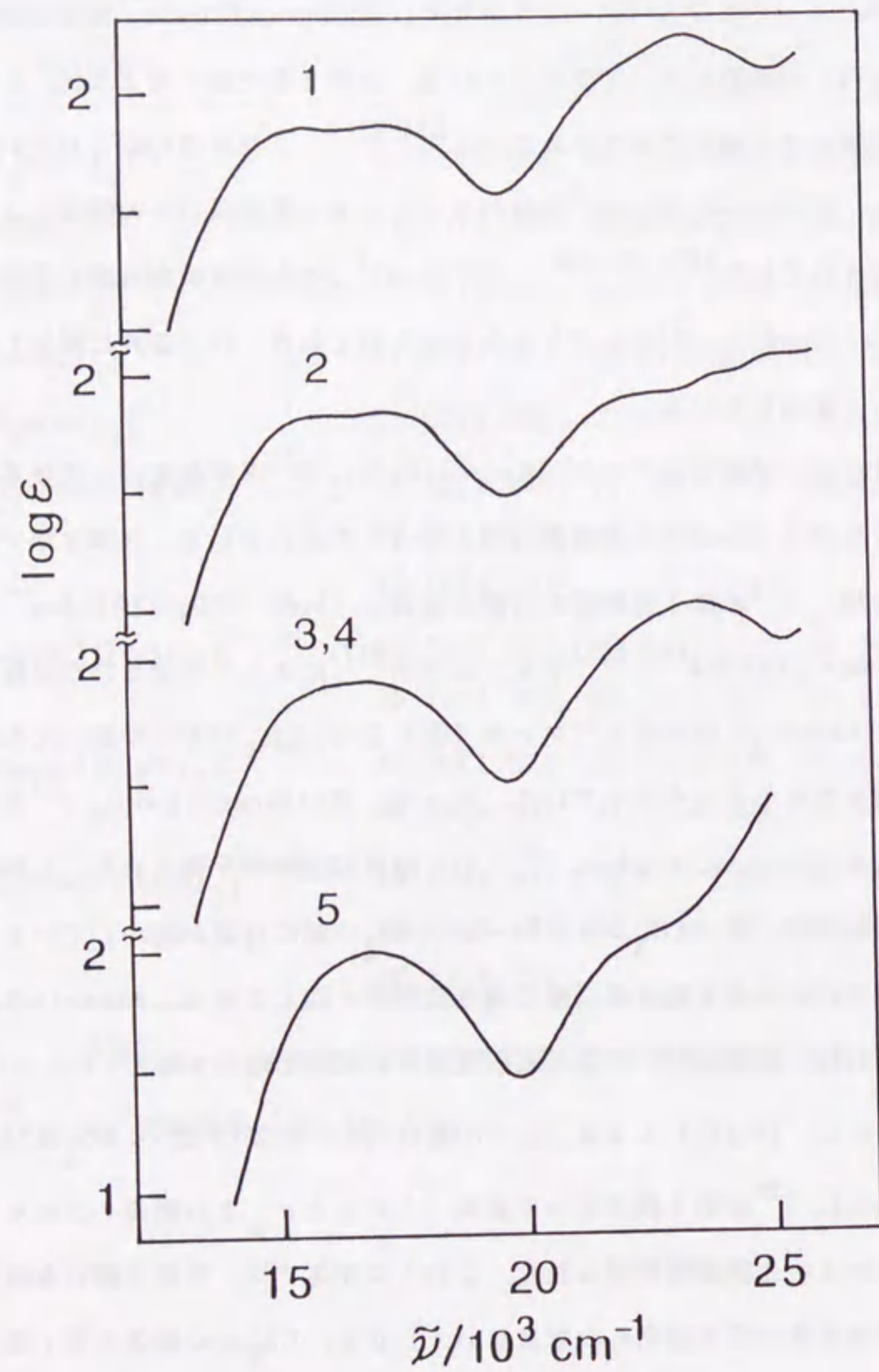


図4.2-6 $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の第I吸収帯の比較
 1 : CH_3acac , 2 : acac , 3 : Clacac , 4 : Bracac , 5 : NO_2acac

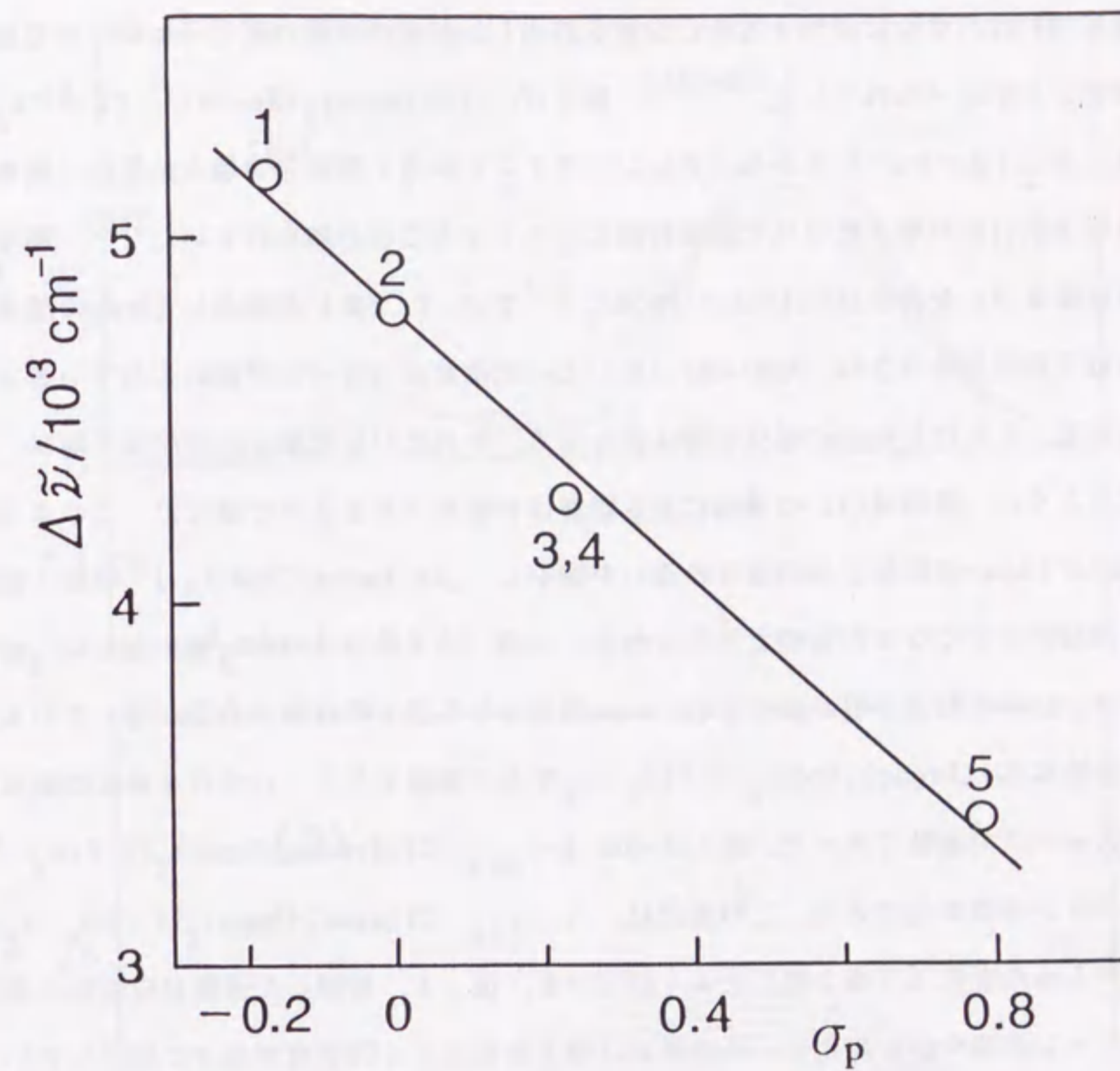


図4.2-7 $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の第I吸収帯の半値幅 ($\Delta\tilde{\nu}$) と、
 置換基(X)の置換基定数 (σ_p)との関係. 1 : CH_3acac , 2 : acac ,
 3 : Clacac , 4 : Bracac , 5 : NO_2acac

acacキレート環は芳香性を有する^{247, 248}。従来の研究では, Xacacキレート環の3位の置換基(X)はパラ位に相当する中心金属を経由し, 錯体中の他の配位子に電子的な効果を及ぼすことが述べられていた²⁴⁹⁻²⁵¹。例えば, $[\text{Co}(\text{Xacac})_2(\text{Me-en})]^+$ (X = CH_3 , H, Cl, NO_2 ; Me-en = N-メチルエチレンジアミン)の第I吸収帯の極大位置は, 置換基(X)の電子吸引性が増すにつれて高波数側にシフトすることが知られていた²⁵⁰。電子吸引性の置換基(X)を含む $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ では, Cr(III)を経由してbpdoの酸素原子上の電子密度が吸引され, bpdoとCr(III)との配位結合(Cr-O)が強められているように思われる。すなわちbpdoの配位子場は強くなる。それに対してXacacの配位子場は, 先に述べたように, 置換基(X)の種類による影響はわずかであるように見えた。このようにしてbpdoとXacacの配位子場の強さの違いが縮小し, $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の第I吸収帯の分裂幅が小さくなったものと考えられる。一方, 電子供与性の CH_3 基を含む CH_3acac 錯体では, bpdoの配位子場が弱められ, acac錯体よりも第I吸収帯の分裂が増している。

光学活性な $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2](\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2)_2$ を水に溶解すると, いずれも速度の異なる2つのステップで活性を失った。図4.2-8は $(-)_589-[\text{Cr}(\text{Bracac})(\text{bpdo})_2](\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2)_2$ のCDスペクトルの変化である。この変化は, $(-)_589-[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2](\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2)_2$ のCDスペクトルの変化(3章3節)とよく似ている。従って, 溶解した直後は異性化によってCDパターンが速やかに変化し, その後はラセミ化によってCD強度が徐々に減少しているものと考えられる。図4.2-9は, $(-)_589-(\text{CH}_3\text{acac})$ 錯体, $(-)_589-(\text{Clacac})$ 錯体, 及び $(+)_589-(\text{NO}_2\text{acac})$ 錯体(10^{-2}mol/dm^3 塩酸中)を溶解した直後のCDスペクトルの変化である。これらの変化を $\Delta(\epsilon)(\text{lel})_2-[\text{Cr}(\text{acac})(\text{R-3,3'-Me}_2\text{bpdo})_2]^{2+}$ のCDスペクトル(3章3節)と比較し, いずれの $(-)_589-[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ も Δ 配置に帰属した。

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

水溶液中の $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の吸光度(620nm)から, それぞれの錯体の異性化反応速度定数(k_{obs}^i)を求めた(表4.2-2)。いずれの錯体も, k_{obs}^i は錯体の濃度に依存していなかった。これら錯体の異性化速度は溶液中の水素イオンやフリーの配位子の濃度に依存せず, いずれも分子内機構を示唆した。すでに述べたように, これらのXacac錯

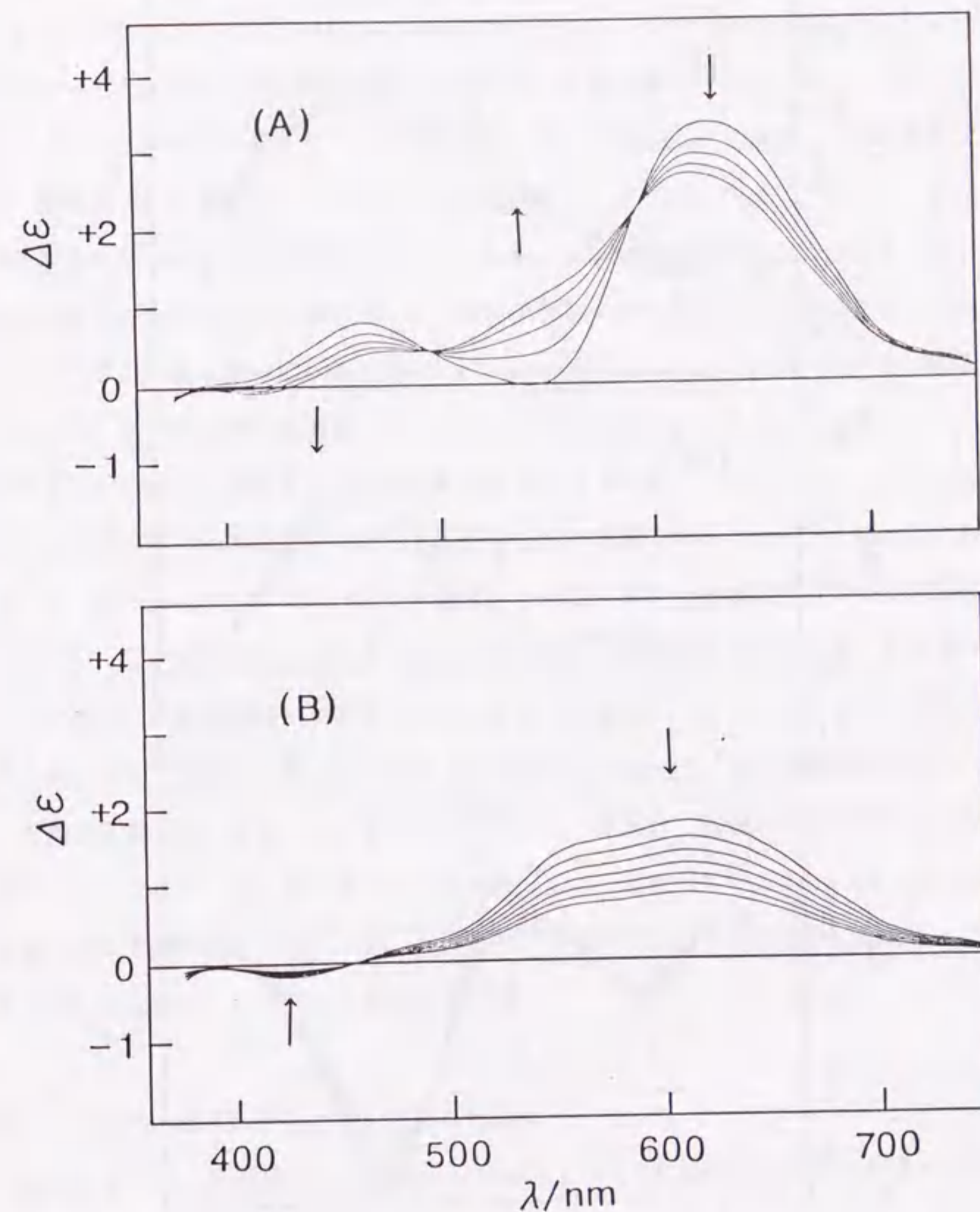


図4.2-8 $(-)_589-[\text{Cr}(\text{Bracac})(\text{bpdo})_2](\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のCDスペクトルの変化(18.0°C, 水溶液)。反応時間(分): (A): 2, 4, 6, 8, 10; (B): 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180。

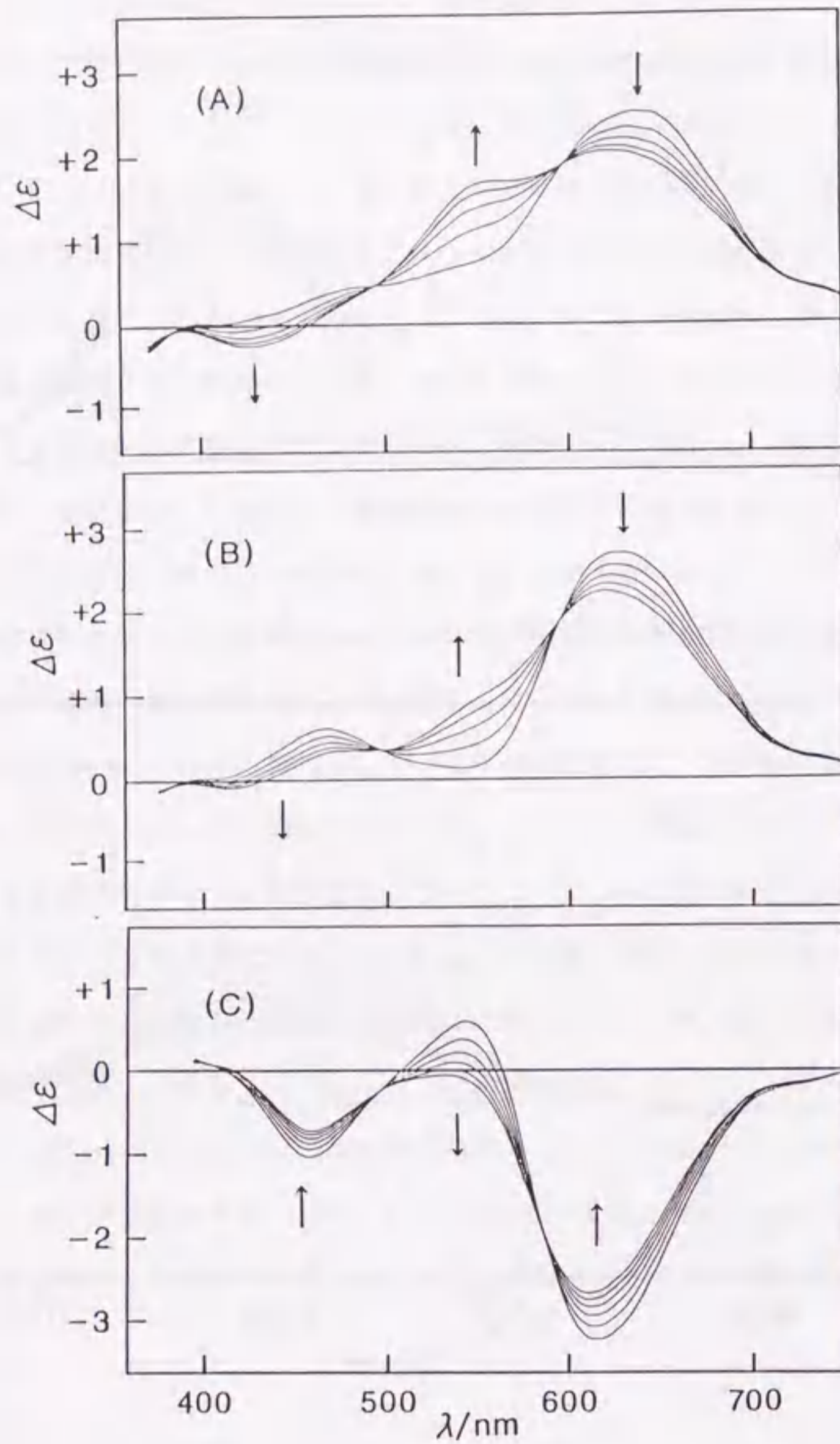


図4.2-9 $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のCDスペクトルの変化(水溶液).

- (A) $(-)_589-[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ (18.0°C, 2~10分),
 (B) $(-)_589-[\text{Cr}(\text{Clacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ (18.0°C, 2~10分),
 (C) $(+)_589-[\text{Cr}(\text{NO}_2\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ (10^{-2}mol/dm^3 の塩酸中, 15.0°C, 2~12分). いずれも2分間隔で測定した.

体も $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ と同様に, 可逆的に異性化 ($1e1_2 \rightleftharpoons 1e1_{ob}$) しているものと考えられる. しかし, いずれのXacac錯体もこれらの異性体が分離されなかったため, 異性化の正逆反応の各速度定数を明らかにすることはできなかった. 表4.2-3は, k_{obs}^i から求めた見かけの活性化パラメータの値である. $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の異性化速度は, 置換基(X)の種類によってわずかに違いが見られた. 図4.2-10に, k_{obs}^i と置換基(X)の置換基定数(σ_p)との関係をプロットした. よい比例関係は見られないが, 電子供与性の置換基を含む CH_3acac 錯体ではやや異性化が速く, 電子吸引性の置換基を含む錯体ではごくわずかに遅くなっている. 先に, $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ のCr(III)とbpdoとの配位結合が, 電子吸引性の置換基(X)によって強められているであろうと考察した. この結合が強められれば, bpdoキレート環の配座は反転($\delta \rightleftharpoons \lambda$)しにくくなり, 一方, 電子供与性の置換基(X)は配位結合を弱め, 配座の反転は容易になるであろう. Xacacの置換基(X)は, $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ のbpdoキレート環の配座の反転速度, すなわち異性化速度に対し, このような電子的効果を及ぼしているのではないかと思われる. 先に述べたように, Xacacの置換基(X)が錯体の性質に及ぼす電子的な効果は, これまでの研究でも報告されていた²⁴⁹⁻²⁵¹. 例えば前述の $[\text{Co}(\text{Xacac})_2(\text{Me-en})]^+$ は, 水溶液中でMe-enキレート環の窒素不斉が反転($R \rightleftharpoons S$)した²⁵⁰. この反転は, 置換基(X)の電子吸引性が増すにつれて速くなった. 電子吸引性の置換基(X)は, 配位しているMe-enの2級窒素原子の電子密度を減少させ, OH^- イオンによるアミンプロトンの引き抜きを容易にして窒素不斉の反転を速めていると述べられている²⁵⁰.

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

前述のように, 光学活性な $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の水溶液は, いずれも速度の異なる2つのステップで活性を失った. 図4.2-11は, $(-)_589-[\text{Cr}(\text{Bracac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の旋光度の変化である. その他の $(-)_589-[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ も同様の变化を示した. 3章3節の $(-)_589-[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ と同様に, ステップ(B)での旋光度の変化から, それぞれの錯体のラセミ化反応速度定数(k_{obs}^r)を求めた. 速度定数を表4.2-4に, 活性化パラメータの値を表4.2-5にまとめた. いずれの錯体も, k_{obs}^r は錯体の濃度に依存しなかった. これら錯体のラセミ化速度も, 溶液の水素イオンやフリーの配位子の濃度

表4.2-2 $\text{rac-}[\text{Cr}(\text{L})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の異性化反応速度定数 ($k_{\text{obs}}^i / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 水溶液, $I = 0.1$)

$t/^\circ\text{C}$	k_{obs}^i	$t/^\circ\text{C}$	k_{obs}^i	$t/^\circ\text{C}$	k_{obs}^i
L=CH ₃ acac ⁻					
10.0	0.796±0.002	18.0	2.33±0.01	20.0 ^{c)}	3.05±0.02
15.0	1.66±0.01	20.0	3.09±0.02	20.0 ^{d)}	3.05±0.03
15.0 ^{a)}	1.69±0.02	20.0 ^{a)}	3.06±0.02	25.0	5.85±0.05
15.0 ^{b)}	1.65±0.01	20.0 ^{b)}	3.01±0.02		
L=Clacac ⁻					
10.0	0.671±0.002	15.0 ^{d)}	1.27±0.02	20.0 ^{b)}	2.40±0.02
15.0	1.28±0.01	18.0	1.86±0.01	20.0 ^{c)}	2.45±0.03
15.0 ^{a)}	1.30±0.01	20.0	2.43±0.02	25.0	4.46±0.04
15.0 ^{b)}	1.29±0.01	20.0 ^{a)}	2.39±0.03		
L=Bracac ⁻					
10.0	0.677±0.002	20.0 ^{a)}	2.52±0.02	25.0	4.45±0.03
15.0	1.31±0.01	20.0 ^{b)}	2.47±0.02		
18.0	1.88±0.02	20.0 ^{c)}	2.51±0.02		
20.0	2.50±0.02	20.0 ^{d)}	2.48±0.02		
L=NO ₂ acac ^{- e)}					
10.0	0.680±0.003	18.0	1.92±0.02	20.0 ^{c)}	2.38±0.03
15.0	1.33±0.02	18.0 ^{g)}	1.95±0.02	20.0 ^{f)}	2.33±0.03
15.0 ^{b)}	1.34±0.02	20.0	2.43±0.03	25.0	4.20±0.03
15.0 ^{f)}	1.37±0.02	20.0 ^{a)}	2.41±0.02	25.0 ^{g)}	4.15±0.03

a) 0.1 mol/dm³の塩酸中. b) (-)₅₈₉異性体. c) 0.05 mol/dm³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.

e) 10⁻² mol/dm³の塩酸中. f) 10⁻³ mol/dm³の塩酸中. g) (+)₅₈₉異性体.

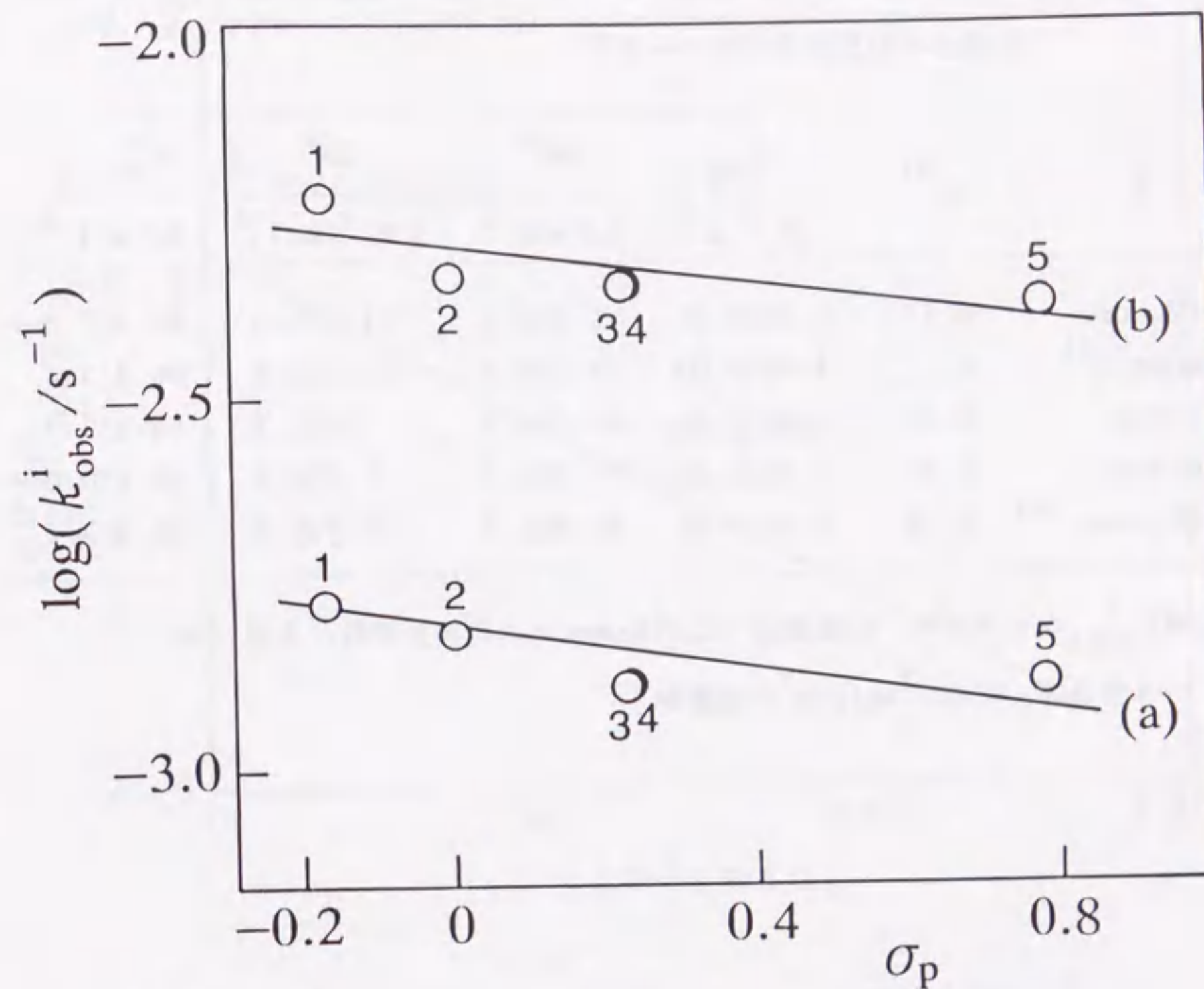


図4.2-10 $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の異性化速度定数と置換基(X)の置換基数(σ_p)との関係. (a) 15.0°C, (b) 25.0°C.

1 : CH₃acac, 2 : acac, 3 : Clacac, 4 : Bracac, 5 : NO₂acac

表4.2-3 $[\text{Cr}(\text{L})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の水溶液中での異性化速度定数 (k_{obs}^i , 25.0°C) と見かけの活性化パラメータ^{a)}

L	σ_p^b	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}
CH_3acac^-	-0.17	5.85 ± 0.05	90.1 ± 1.4	14.4 ± 5.0	86.0 ± 2.8
acac^- ^{c)}	0	4.54 ± 0.03	75.3 ± 0.6	-37.2 ± 1.9	86.4 ± 1.1
Clacac^-	0.23	4.46 ± 0.04	88.7 ± 0.7	7.8 ± 2.3	86.5 ± 1.4
Bracac^-	0.23	4.45 ± 0.03	88.2 ± 0.5	6.3 ± 0.9	86.4 ± 0.6
NO_2acac^- ^{d)}	0.78	4.20 ± 0.03	82.3 ± 1.6	-14.3 ± 5.7	86.4 ± 3.2

a) k_{obs}^i から求めた. b) 置換基 (X) の Hammett の置換基定数, 文献 240.

c) 3章3節. d) 10^{-2} mol/dm^3 の塩酸中.

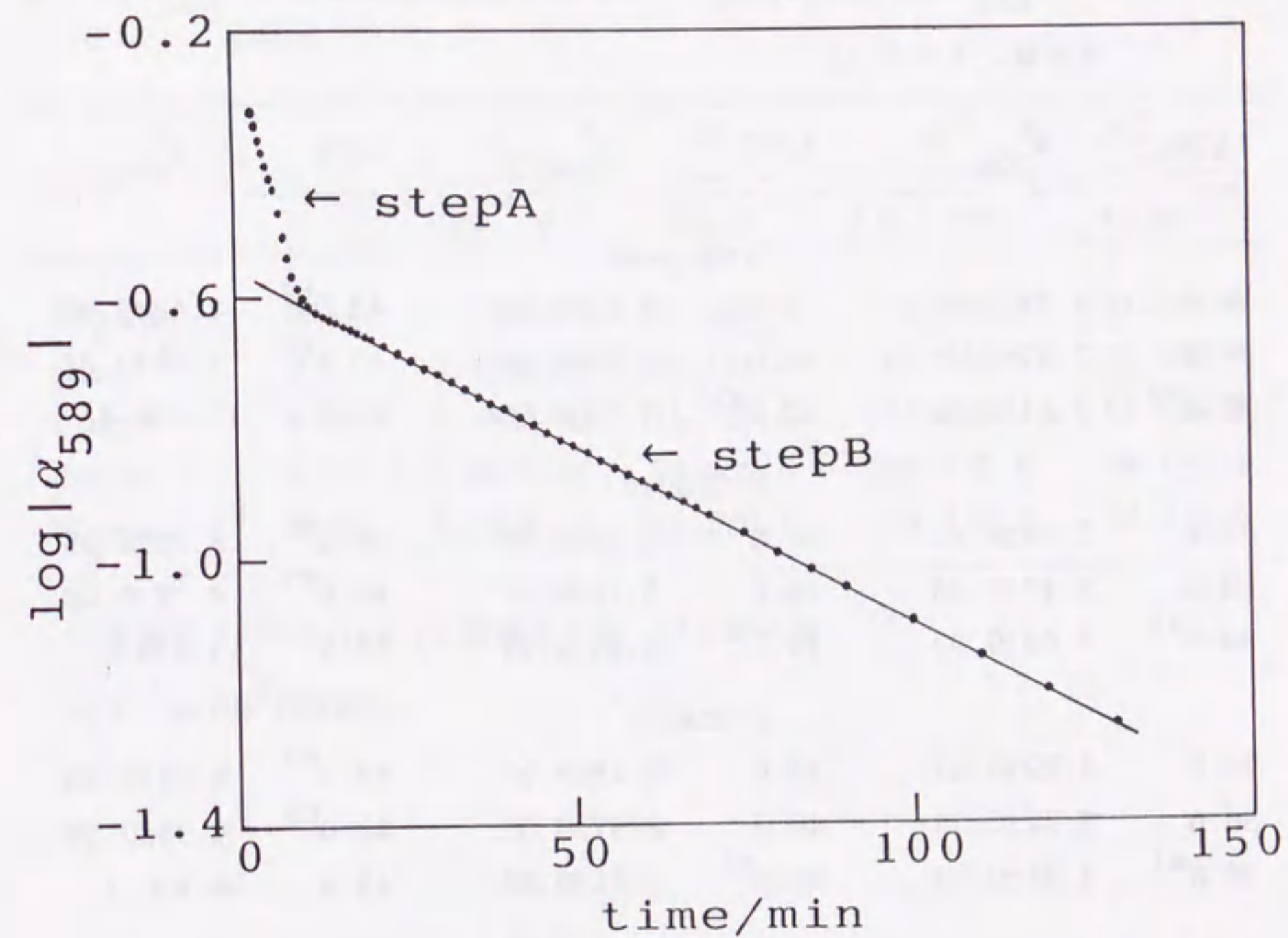


図4.2-11 $(-)\text{Cr}(\text{Bracac})(\text{bpdo})_2\text{Cl}_2$ の旋光度の変化 (589nm, 25.0°C, 水溶液). 錯体の濃度 = 3.85 mmol/dm^3 .

表4.2-4 $(-)_589 - [\text{Cr}(\text{L})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ 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
L=CH ₃ acac ⁻					
25.0	1.73±0.01	35.0	4.62±0.02	40.0 ^{b)}	7.43±0.07
30.0	2.87±0.01	40.0	7.37±0.05	40.0 ^{c)}	7.38±0.06
30.0 ^{a)}	2.87±0.02	40.0 ^{a)}	7.33±0.05	45.0	12.0±0.1
L=Clacac ⁻					
25.0	2.08±0.02	35.0	5.53±0.04	40.0 ^{b)}	8.70±0.05
30.0	3.47±0.03	40.0	8.76±0.06	40.0 ^{c)}	8.73±0.08
30.0 ^{a)}	3.50±0.02	40.0 ^{a)}	8.69±0.07	45.0	13.8±0.1
L=Bracac ⁻					
25.0	2.09±0.02	35.0	5.45±0.05	40.0 ^{b)}	8.99±0.08
30.0	3.32±0.03	40.0	8.97±0.08	40.0 ^{c)}	8.94±0.07
30.0 ^{a)}	3.37±0.03	40.0 ^{a)}	8.91±0.07	45.0	14.3±0.1
L=NO ₂ acac ⁻ d, e)					
25.0	4.08±0.03	35.0 ^{a)}	10.7±0.1	40.0 ^{f)}	17.0±0.2
30.0	6.89±0.05	40.0	17.2±0.1	45.0	27.4±0.3
30.0 ^{b)}	6.90±0.06	40.0 ^{b)}	17.4±0.2		
35.0	11.0±0.1	40.0 ^{c)}	16.9±0.3		

a) 0.1 mol/dm³ の塩酸中. b) 0.05 mol/dm³ 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. d) (+)₅₈₉ 異性体.
 e) 10⁻² mol/dm³ の塩酸中. f) 10⁻³ mol/dm³ の塩酸中.

表4.2-5 $[\text{Cr}(\text{L})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ 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	σ_p ^{a)}	k_{obs}^r 10 ⁻⁴ s ⁻¹	ΔH^\ddagger kJ mol ⁻¹	ΔS^\ddagger J K ⁻¹ mol ⁻¹	$\Delta G_{298.2}^\ddagger$ kJ mol ⁻¹
CH ₃ acac ⁻	-0.17	1.73±0.01	73.4±0.7	-70.9±2.2	94.5±1.4
acac ⁻ b)	0	1.51±0.02	82.4±1.2	-41.7±3.9	94.8±2.4
Clacac ⁻	0.23	2.08±0.02	71.7±0.4	-74.9±1.2	94.0±0.8
Bracac ⁻	0.23	2.09±0.02	74.3±0.9	-66.5±2.8	94.1±1.8
NO ₂ acac ⁻ c)	0.78	4.08±0.03	71.9±0.7	-68.4±2.3	92.4±1.4

a) 置換基 (X) の Hammett の置換基数. b) 3 章 3 節.

c) 10⁻² mol/dm³ の塩酸中.

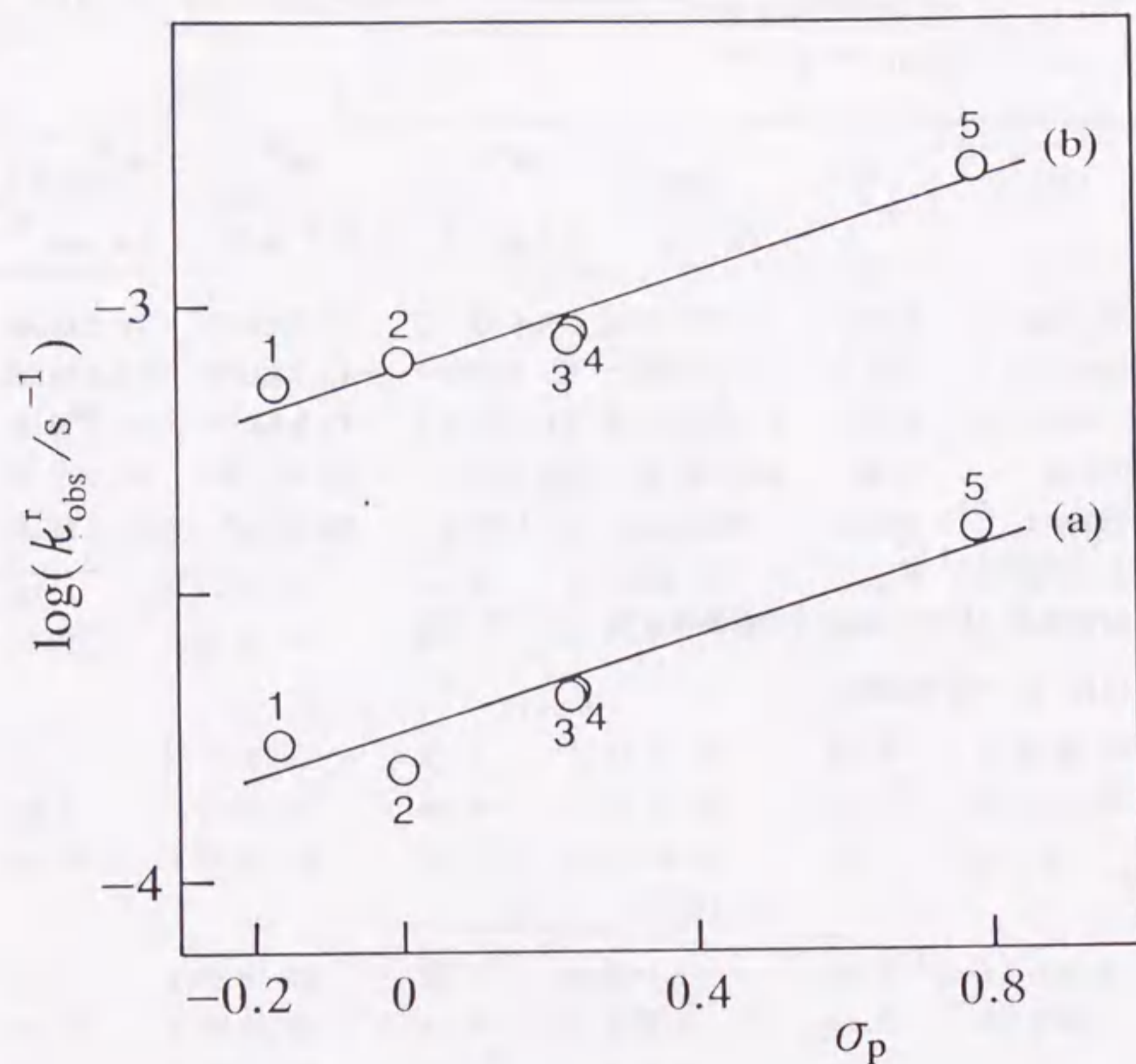


図4.2-12 $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ のラセミ化速度定数と置換基(X)の置換基定数 (σ_p) との関係。(a) 25.0°C, (b) 40.0°C.
 1 : CH_3acac , 2 : acac , 3 : Clacac , 4 : Bracac , 5 : NO_2acac

に依存せず、分子内機構を示唆した。 $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ の活性化パラメータの値は互いによく似ており、同じ機構でラセミ化していることを示している。3章3節で、水溶液中の $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ は分子内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、 $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ が偽3回軸の回りでtwistしても、置換基(X)は立体的に影響を及ぼさないように見える。しかし、置換基(X)の種類によって、ラセミ化速度にはやや違いが見られた(表4.2-5)。

先に、 $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ のCr(III)とbpdoとの配位結合は、電子吸引性の置換基(X)によって強められていると考えた。このことから、電子吸引性の置換基(X)を含む $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ では、bpdoキレート環の配置も反転($\Delta \rightleftharpoons \Lambda$)しにくくなり、前述の異性化と同様に、ラセミ化も遅くなるであろうと思われた。しかしこの予測とは逆に、置換基(X)の電子吸引性が増すにつれて、ラセミ化はわずかに速くなる傾向を示している(図4.2-12)。つまり、電子吸引性が最も強い NO_2 基を含む $[\text{Cr}(\text{NO}_2\text{acac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ が最も速くラセミ化している。先に述べたが、この NO_2acac 錯体は弱酸性の水溶液中では安定であったが、中性の水溶液中では NO_2acac^- が解離して $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bpdo})_2]^{3+}$ が生成した。一方、その他のXacac錯体は、酸性及び中性の水溶液中で加水分解しなかった。これは、 NO_2acac^- とCr(III)との結合が他のXacac⁻と比べて弱いことを示している。電子吸引性の NO_2 基はXacacキレート環の酸素原子上の電子密度を減少させ、Xacac⁻とCr(III)との配位結合を弱めているように思われる。この結合が弱められれば、Xacacキレート環の配置は反転($\Delta \rightleftharpoons \Lambda$)しやすくなるであろう。これらのラセミ化では、Xacacキレート環の配置の反転が律速であるようにも見える。しかし、 $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ のラセミ化では異種のキレート環(Xacac⁻, bpdo)の配置がともに反転しており、ラセミ化速度に及ぼす置換基(X)の効果は複雑であろうと思われる。従来の研究では、Xacac⁻を配位子とする錯体のラセミ化は報告されていなかった。

第5章 トリス(2,2'-ピピリジン 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

2章1節と4章1節で述べたように, $[\text{Cr}(4,4'\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Me}, \text{MeO}, \text{EtO}$)は, それぞれ水に溶解すると $1e1_3$ と $1e1_2 \cdot ob$ 構造の間で可逆的に異性化し, 平衡状態の水溶液中では $1e1_3$ 構造がやや安定であった. 先に Madanらは, N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)中の $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ の第I吸収帯が, 大きく分裂していると述べた⁵⁷⁾. しかし, 彼らはこれについて何も考察しなかった. 前章までの水溶液中での知見によれば, 第I吸収帯が分裂していることは, DMF中では $1e1_2 \cdot ob$ 異性体が多いことを示しているように思われた. すなわち, $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ の安定な構造が, 水溶液中と有機溶媒中では異なっていることを示唆した. そこで本章では, 一連の $[\text{Cr}(4,4'\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ について種々の有機溶媒中での立体化学や反応性を調べ, 水溶液中と比較した. 以後この章では, 特に指摘しない限り, $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ も含めて $[\text{Cr}(4,4'\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ と呼ぶことにする.

5・1 実験

[1] 錯体の合成

この章の実験には, 次の錯体を用いた. $(-)_589\text{-}[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2章1節), $(-)_589\text{-}[\text{Cr}(4,4'\text{-Me}_2\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4章1節), 及びこれらのラセミ体. $(+)_589\text{-}1e1_3$ -及び $(+)_589\text{-}1e1_2 \cdot ob$ - $[\text{Cr}(4,4'\text{-(MeO)}_2\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4章1節). この章では, 次に述べる方法で, ラセミの $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{PF}_6)_3$ を新たに合成し, 過塩素酸塩と比較した.

2gの $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2章1節)を 20cm^3 の水に溶かし, NaPF_6 を加えると, $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{PF}_6)_3$ の緑色結晶が析出した. 30%メタノール(60°C)から再結晶し, デシケータ(P_4O_{10})内で乾燥した. 収量: 2.47g (98%).

元素分析値: C, 34.32; H, 2.47; N, 7.94%.

計算値 : C, 34.27; H, 2.30; N, 7.99%.

[2] 測定

この章では, 8種の有機溶媒, NM, AN, PDC, PN, DMF, DMA, DMSO, 及びHMPAを用いた(略号は1章5節参照). NM, AN, DMF, 及びDMSOは, 1章4節で述べたスペクトル測定用特級試薬をそのまま用いた. その他の溶媒は特級試薬を常法¹³⁴⁾に従って乾燥し, 直ちに測定に用いた. 錯体の吸収とCDスペクトルは, 蓋付の石英セル内で温度を一定に保って測定した. NM, AN, DMF, 及びDMSO溶液中で, 620nmでの吸光度の変化を調べた. 錯体の濃度はいずれも $4 \sim 8\text{mmol/dm}^3$ とした. 温度($\pm 0.1^\circ\text{C}$)は, $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ については $15.0 \sim 40.0^\circ\text{C}$, その他の $[\text{Cr}(4,4'\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ についてはいずれも $20.0 \sim 55.0^\circ\text{C}$ とした. 溶液のイオン強度は調節しなかった. これらの条件では, いずれの錯体の吸光度の変化も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. ここで用いた有機溶媒中では, どの錯体もラセミ化しなかった. そこで, 光学活性錯体については, 吸光度の測定と同じ条件で, それぞれのCD強度(580nm)または旋光度(589nm)の変化も調べた. これらの変化も1次反応速度則に従った. これらの変化からも, 異性化反応速度定数が求められた. そして, これらの変化から求めた速度定数は, 吸光度の変化からの値と実験誤差範囲内で一致した.

5・2 結果と考察

[1] 有機溶媒中での錯体の性質

すべての $[\text{Cr}(4,4'\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の過塩素酸塩, 及び $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{PF}_6)_3$ は通常の電解質と同様に, ヘキササンやジクロロエタンなど誘電率の低い溶媒にはまったく溶けなかった. また, 誘電率の比較的高いアセトンやメタノール, エタノールにもほとんど溶けず, 誘電率のきわめて高い水には, ClO_4 塩は溶けたが PF_6 塩は溶けなかった. 一方, NMやDMSOなど, 実験の項で挙げた8種の溶媒にはいずれの錯体もよく溶けた. ただし ClO_4 塩はPNに, PF_6 塩はHMPAに難溶であった. カラムクロマト法で, いずれの錯体もこれらの溶媒中では配位子解離しないことを確認した. Brönstedが提案した溶媒の分類²⁵²⁾によれば, これら錯体の ClO_4 塩と PF_6 塩は極性の非プロトン性(aprotic)溶媒によく溶け, プロトン供与性(proto-genic)またはプロトン受容性(proto-philic)溶媒や両性溶媒には

溶けにくかったことになる。非プロトン性溶媒は酸・塩基的性質を示さず、不活性溶媒ともいわれる^{135, 253}。なお $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は、水には溶けたが通常の有機溶媒にはほとんど溶けなかった(2章1節, 4章1節)。

(+) $_{589} - [\text{Cr}(4,4^-(\text{MeO})_2\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の $1e1_3$ または $1e1_2 \cdot ob$ 異性体を NM, AN, DMF あるいは DMSO に溶解すると、両異性体とも吸収と CD スペクトルが変化した。これらの溶媒中で、 $1e1_3$ と $1e1_2 \cdot ob$ 異性体はいずれも同じ位置に等吸収点あるいは等 CD 点を伴って変化した。平衡に達すると、それぞれの溶媒中の両異性体のスペクトルは一致した。図 5-1 と図 5-2 は、それぞれ NM 溶液の吸収と CD スペクトルの変化である。これらの変化は、錯体が NM 溶液中で可逆的に異性化 ($1e1_3 \rightleftharpoons 1e1_2 \cdot ob$) し、平衡に達していることを示している。4章1節で述べた水溶液中との比較から、平衡状態の NM 溶液中には $1e1_3$ 異性体が多く含まれていると思われる。一方、 $1e1_3$ 異性体を DMF に溶解すると図 5-3 のようにスペクトルが変化し、 $1e1_2 \cdot ob$ 構造に異性化していることを示した。図は省略したが、DMF 中の $1e1_2 \cdot ob$ 異性体は溶解した直後よりも第 I 吸収帯の分裂がやや減少し、平衡状態の DMF 中にはいくらかの $1e1_3$ 異性体も含まれていることを示した。これら異性体の AN 溶液は NM 溶液と、DMSO 溶液は DMF 溶液とそれぞれ類似のスペクトルの変化を示した。以上のことから、このスペクトルの変化は溶媒の化学的性質の違いによるものではなく、いずれの溶媒中でも $[\text{Cr}(4,4^-(\text{MeO})_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ が $1e1_3$ と $1e1_2 \cdot ob$ 構造の間で可逆的に異性化し、溶媒の種類によって平衡状態での異性体の分布が異なっているためと思われる(後述する)。(+) $_{589} - [\text{Cr}(4,4^-(\text{EtO})_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の $1e1_3$ 異性体と $1e1_2 \cdot ob$ 異性体も、それぞれの溶媒中で $4,4^-(\text{MeO})_2\text{bpdo}$ 錯体と非常によく似た吸収と CD スペクトルの変化を示した。

2章1節で述べたように、 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の異性体は分離されなかったが、錯体は水溶液中で可逆的に異性化 ($1e1_2 \cdot ob \rightleftharpoons 1e1_3$) していた。この過塩素酸塩も、非プロトン性溶媒に溶解すると吸収と CD スペクトルがいずれも変化した。図 5-4 は錯体の NM と AN 溶液、図 5-5 は DMF と DMSO 溶液の吸収スペクトルの変化であり、図 5-6 は (-) $_{589}$ 異性体の NM と DMSO 溶液の CD スペクトルの変化である。吸収と CD スペクトルは、どの溶媒中でも同じ位置に等吸収点または等 CD 点を伴って変化した。溶媒によってパターンは非常に異なっている。NM 中での $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ の吸収スペクトルの変化(図 5-4)

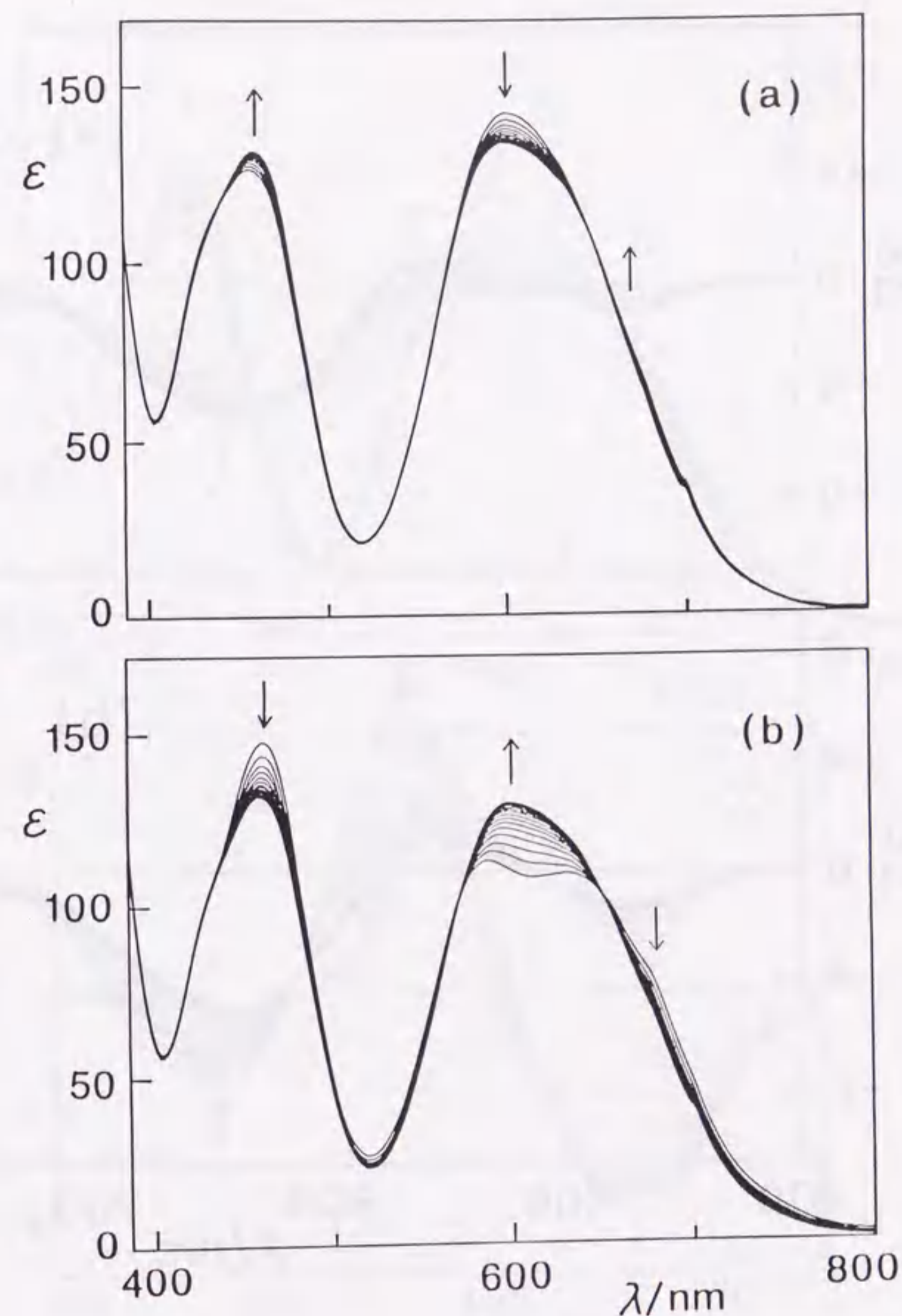


図 5-1 Λ (+) $_{589} - [\text{Cr}(4,4^-(\text{MeO})_2\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の NM 中の吸収スペクトルの変化 (30.0°C, 溶解後 10~180 分, 10 分間隔)
(a) $1e1_3$ 異性体, (b) $1e1_2 \cdot ob$ 異性体.

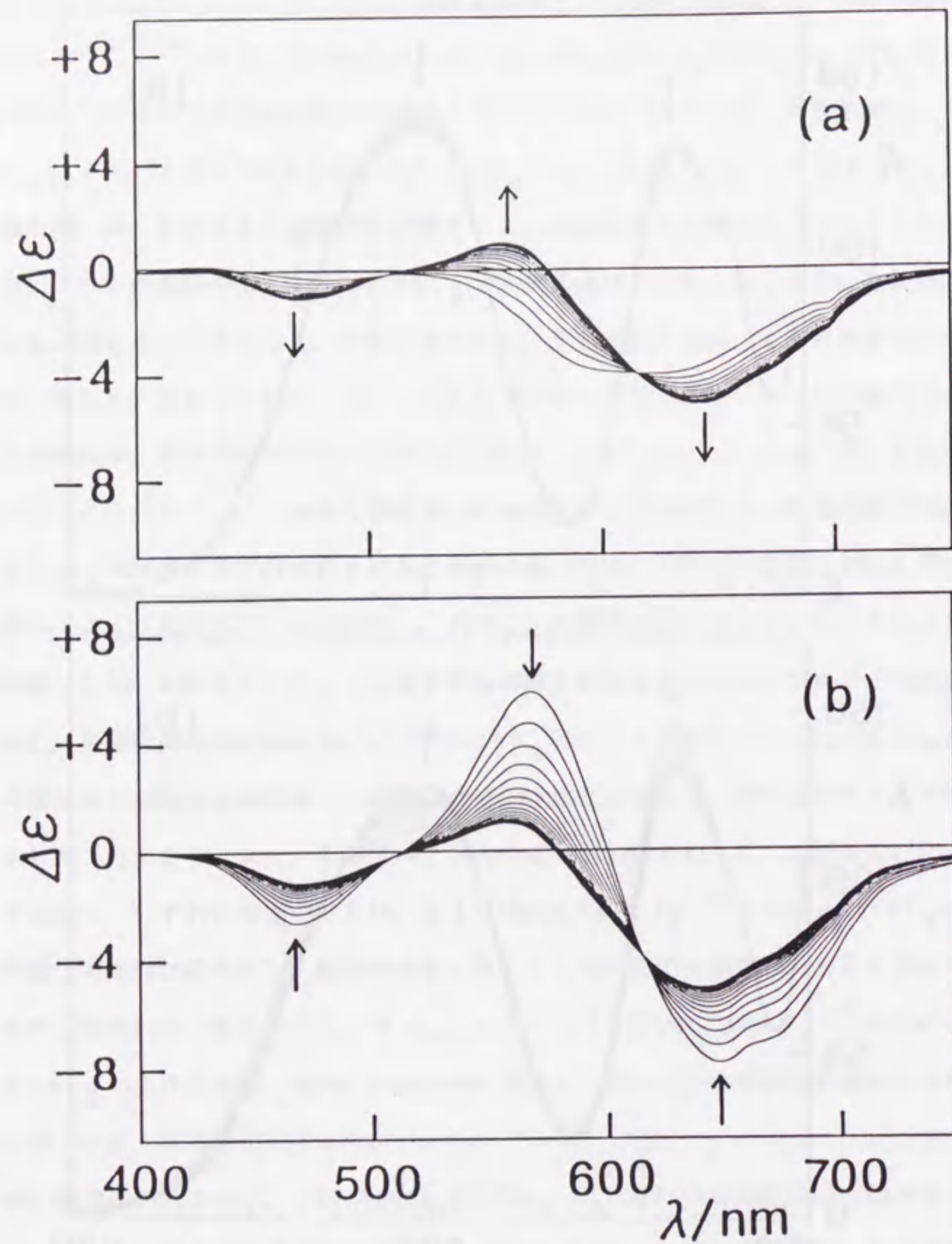


図5-2 $\Lambda (+)_{589} - [\text{Cr}(4,4'-(\text{MeO})_2\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の
 NM中でのCDスペクトルの変化 (30.0°C, 溶解後10~180分, 10分間隔)
 (a) $1e_{13}$ 異性体, (b) $1e_{12}\cdot\text{ob}$ 異性体.

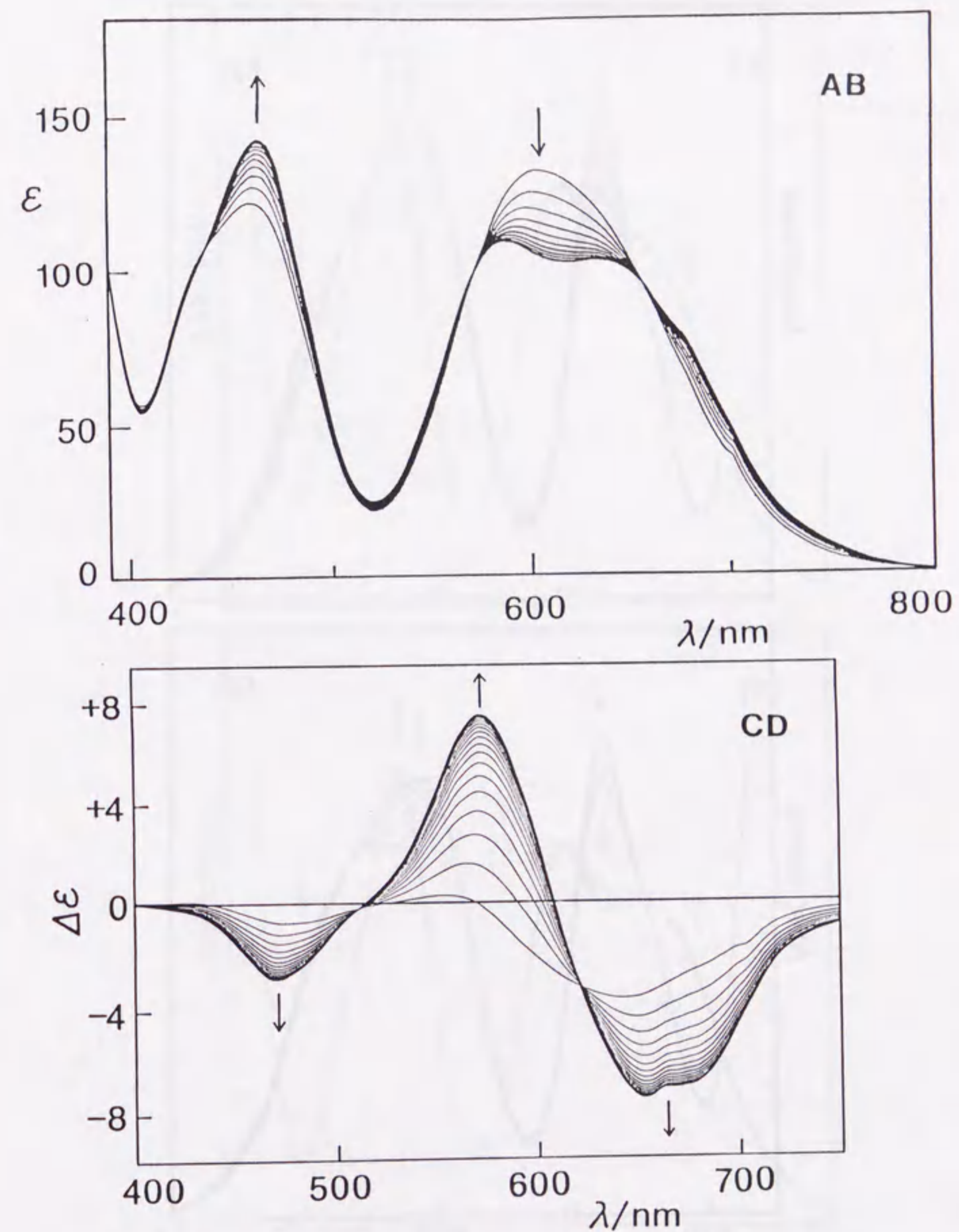


図5-3 $\Lambda (+)_{589} - 1e_{13} - [\text{Cr}(4,4'-(\text{MeO})_2\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の
 DMF中での吸収とCDスペクトルの変化 (40.0°C, 溶解後10~180分, 10分間隔)

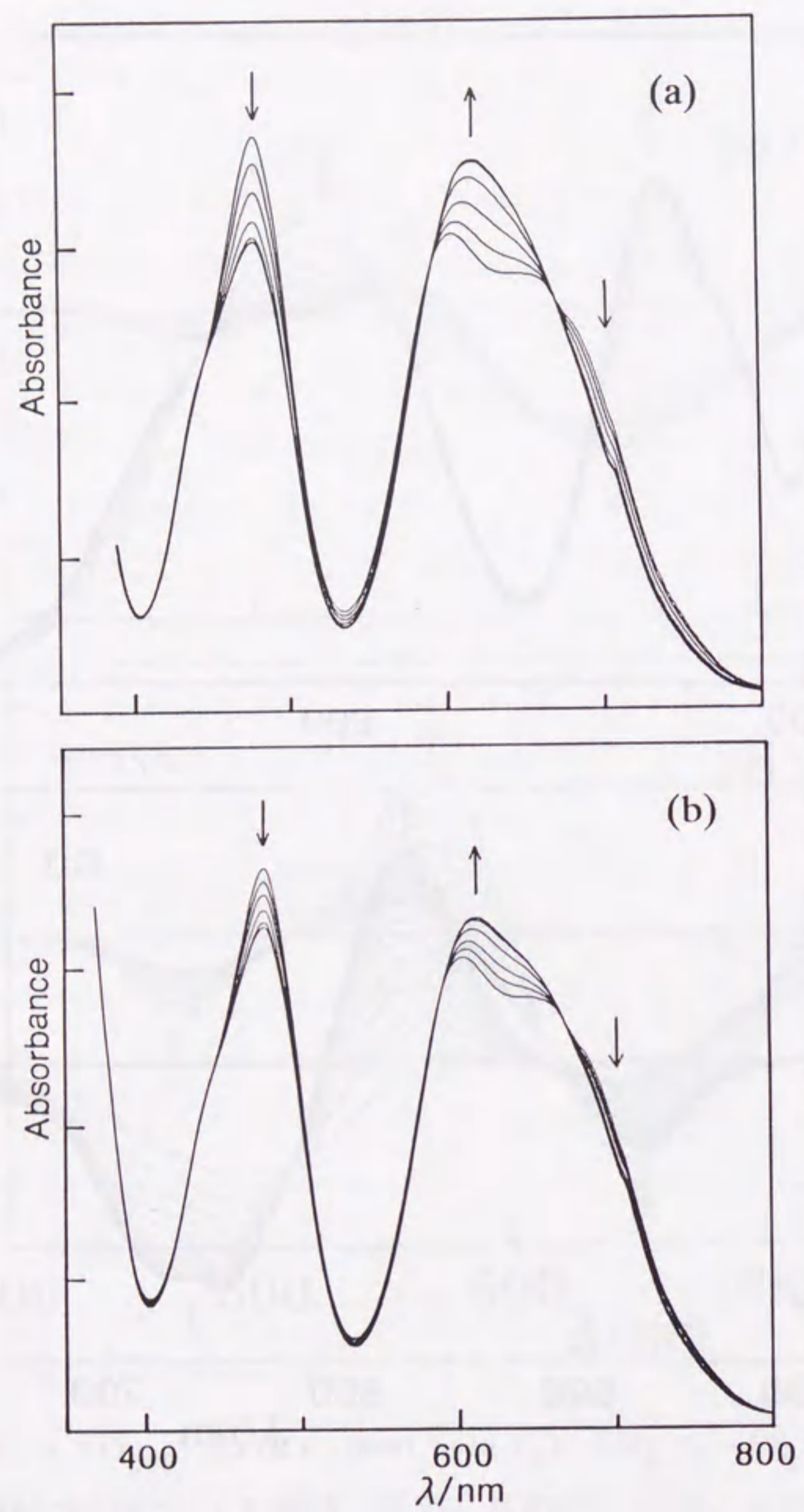


図5-4 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の吸収スペクトルの変化 (26.0°C)
 (a) NM溶液, (b) AN溶液. 反応時間 (分): 2, 4, 8, 16, 32, 64, 240.

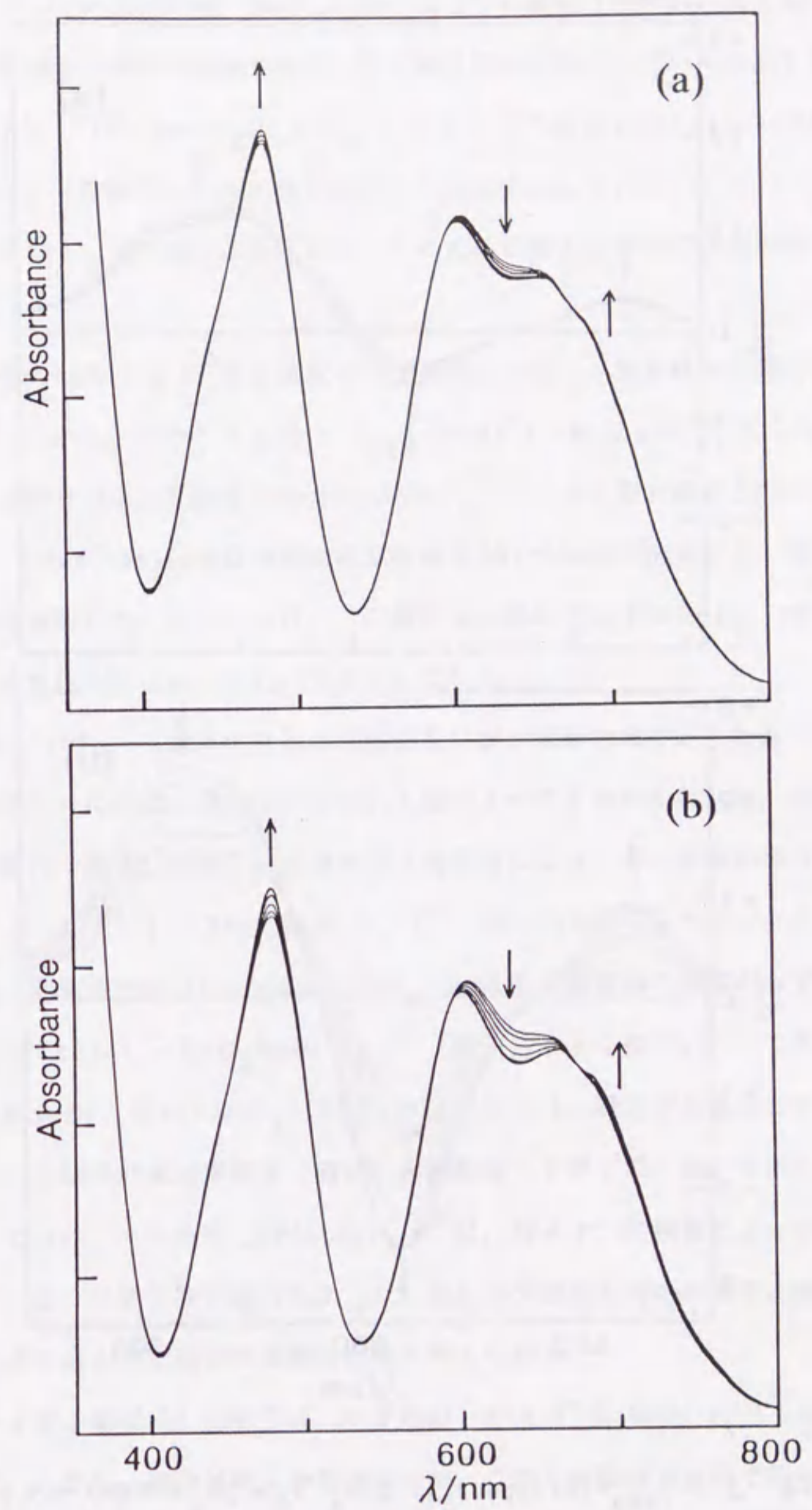


図5-5 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の吸収スペクトルの変化 (26.0°C)
 (a) DMF溶液, (b) DMSO溶液. 反応時間 (分): 2, 4, 8, 16, 32, 64, 240.

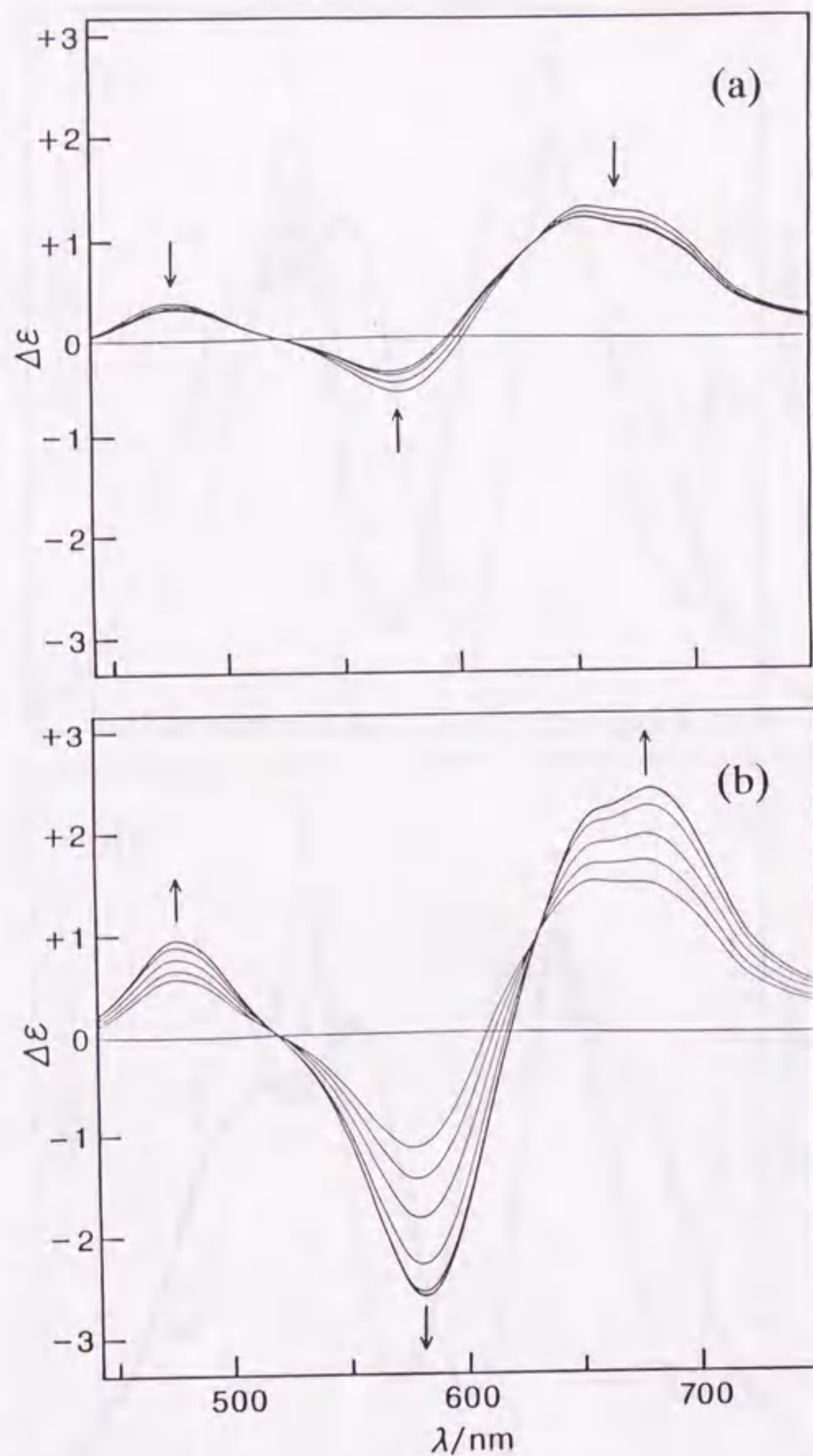


図5-6 $\Delta(-)_{589}[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のCDスペクトルの
変化 (25.0°C). (a) NM溶液, (b) DMSO溶液. 反応時間 (分): 4,
6, 10, 18, 34, 60, 120.

は, NM中の $1e1_2 \cdot ob-[\text{Cr}(4,4'-(\text{MeO})_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の変化 (図5-1) とよく似ている. 一方, bpdo錯体を DMF や DMSO に溶解すると, 第 I 吸収帯の分裂がしだいに増加した (図5-5). このような変化は, $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶には $1e1_2 \cdot ob$ 異性体だけではなく, $1e1_3$ 異性体もいくぶん含まれていたことを示している. この $1e1_3$ 異性体が DMF や DMSO 中で $1e1_2 \cdot ob$ 構造に異性化し, そのために第 I 吸収帯の分裂が増したものと思われる.

$[\text{Cr}(4,4'-\text{Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ も水溶液中では異性化が速く, 異性体は分離されなかった (4章1節). しかし, ラセミまたは $(-)_{589}[\text{Cr}(4,4'-\text{Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の過塩素酸塩も, それぞれの非プロトン性溶媒中で $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ とよく似た吸収と CD スペクトルの変化を示した. $4,4'-\text{Me}_2\text{bpdo}$ 錯体の過塩素酸塩を DMF や DMSO に溶かすと, 第 I 吸収帯の分裂がわずかに増加した. このことは, この錯体も結晶中では主に $1e1_2 \cdot ob$ 構造だが, 少量の $1e1_3$ 異性体も含まれていたことを示している.

$[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{PF}_6)_3$ は水にきわめて溶けないが, 実験の項で示した非プロトン性の溶媒 (HMPA を除く) にはよく溶けて, いずれも吸収スペクトルが変化した. 図5-7 は DMF と DMSO 溶液の変化である. 溶解した直後の第 I 吸収帯にはほとんど分裂が見られず, DMF 溶液中の $1e1_3-[\text{Cr}(4,4'-(\text{MeO})_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ (図5-3) とよく似たスペクトルの変化を示した. 一方, NM 溶液中の $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{PF}_6)_3$ は第 I 吸収帯の強度がわずかに減少し, NM 中の $1e1_3-[\text{Cr}(4,4'-(\text{MeO})_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ (図5-1) とよく似ていた. このようなスペクトルの類似性から, $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{PF}_6)_3$ は主に $1e1_3$ 構造で結晶化していると思われる. 一方, この錯体の過塩素酸塩 (前述) と硝酸塩 (2章1節) は, 主に $1e1_2 \cdot ob$ 構造で結晶化していた. すなわち $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ は, 対イオンの種類によって異なる構造で結晶化している. 2章1節で述べたように, 結晶中の錯体の構造が異なる原因には, 対イオンとのイオン会合や結晶水の有無など種々考えられる.

2章1節と4章1節で示したように, いずれの $[\text{Cr}(4,4'-\text{X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ も水溶液中でラセミ化した. しかし, 理由は明らかではないが, これらの錯体は本節で用いた非プロトン性溶媒中ではいずれもラセミ化しなかった. 一方, これらの錯体は非プロトン性溶媒と水との混合溶媒中ではラセミ化するようである. 例えば, 10% (重量%) の水を含む AN 中で $(-)_{589}[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は徐々にラセミ化し, 25°C でのラセミ化の

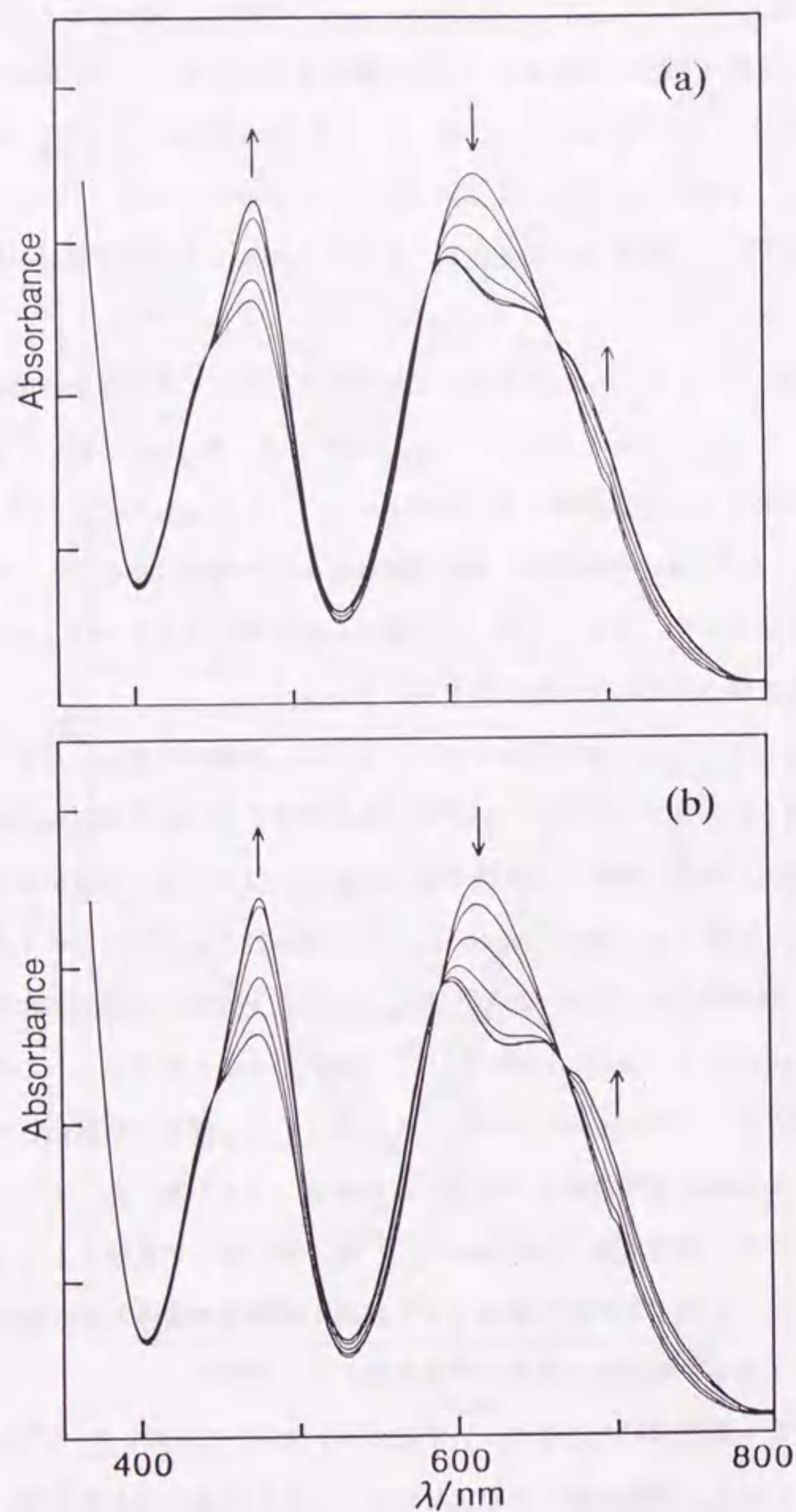


図5-7 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{PF}_6)_3$ の吸収スペクトルの変化 (26.0°C)
 (a) DMF溶液, (b) DMSO溶液. 反応時間 (分): 2, 4, 8, 16,
 32, 64, 240.

半減期は17時間であった。これは、この錯体の水溶液中でのラセミ化 (2章1節, 25.0°Cで $t_{1/2} = 1.7$ 時間) と比べて10倍遅い。このことは、bpdo錯体の反応性を明らかにする上で興味深い。

平衡状態での $[\text{Cr}(4,4\text{-}X_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の吸収とCDスペクトルは、前述のように溶媒の種類によって異なっている。図5-8は、NM, AN, DMF, 及びDMSO中で異性化が平衡に達した $(+)\text{}_{589}\text{-}1e1_3\text{-}[\text{Cr}(4,4\text{-(MeO)}_2\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の吸収とCDスペクトル (40.0°C) である。この図には、 $(+)\text{}_{589}\text{-}1e1_3$ と $(+)\text{}_{589}\text{-}1e1_2 \cdot \text{ob}$ 異性体を18°CのDMSOに溶解し、10分以内で測定したスペクトルも併せて示した。後に述べる異性化速度定数から、この条件での異性化は半減期が約25時間と見積もられ、これらはそれぞれほぼ純粋な異性体のスペクトルと見なすことができる。スペクトルデータは表5-1にまとめた。図5-8は、平衡状態での溶液中の $1e1_3$ と $1e1_2 \cdot \text{ob}$ 異性体の分布が、溶媒の種類によって異なっていることを示している。表5-1にデータをしめしたが、同様の方法で測定した $(+)\text{}_{589}\text{-}[\text{Cr}(4,4\text{-(EtO)}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の吸収とCDスペクトルも、それぞれの溶媒中で $4,4\text{-(MeO)}_2\text{bpdo}$ 錯体ときわめてよく似ていた。 $4,4\text{-(EtO)}_2\text{bpdo}$ 錯体も18°CのDMSO中では異性化が遅く、半減期は約25時間と見積もられた。

図5-9は、 $(-)\text{}_{589}\text{-}[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のNM, AN, DMF, DMSO及びHMPA溶液の吸収とCDスペクトルである。吸収スペクトルのデータを他の溶媒中と併せて表5-2に、CDスペクトルのデータを表5-3にまとめた。DMF中の吸収スペクトルは、先にMadanら⁵⁷⁾が報告したものとほぼ一致した。錯体の PF_6 塩は、それぞれの溶媒中で ClO_4 塩とほぼ同一の吸収スペクトルを示した。図5-9は、CDスペクトルは対掌的ではあるが図5-8と似ている。 $(+)\text{}_{589}\text{-}[\text{Cr}(4,4\text{-Me}_2\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ も、図5-8とよく似たスペクトルを示した (表5-1)。このように、これらの非プロトン性溶媒に溶存している $[\text{Cr}(4,4\text{-}X_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ は、それぞれの溶媒中でいずれも似た吸収とCDスペクトルを示した。しかしいずれの錯体も、水溶液の吸収スペクトル (2章1節, 4章1節) は図5-8や図5-9のような非プロトン性溶媒中での系統的なスペクトルから逸脱していた。

図5-10と表5-4は、 $1e1_3\text{-}[\text{Cr}(R\text{-}3,3\text{-Me}_2\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ のNM, AN, DMF, 及びDMSO溶液と、水溶液 (2章2節) の吸収とCDスペクトルである (26°C, 溶解して6時間後に測定)。2章2節で示したように、この錯体は $1e1_3$ 構造で安定化しており、

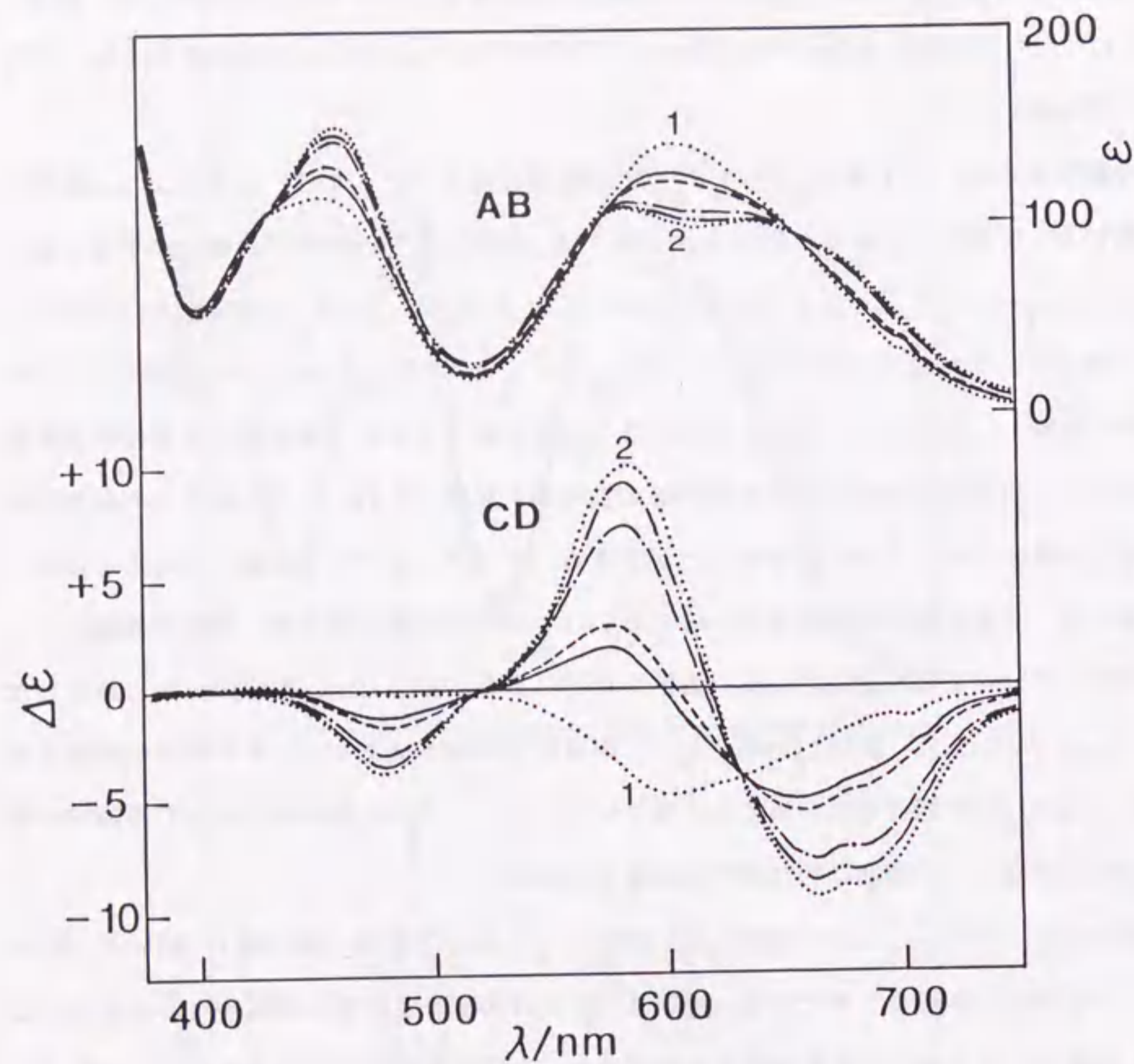


図5-8 $(+)\text{589} - [\text{Cr}(4,4'-(\text{MeO})_2\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の平衡状態で
の吸収とCDスペクトル

NM (—), AN (---), DMF (-·-·-), DMSO (- - - - -),
及び $1e1_3$ 異性体 (·····, 1) と $1e1_2 \cdot ob$ 異性体 (·····, 2) (本文参照).

表5-1 $(+)\text{589} - [\text{Cr}(\text{L})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の吸収とCDスペクトルデータ^{a)}

Solvents	Absorption λ/nm (ϵ)		CD λ/nm ($\Delta\epsilon$)		
L = 4,4'-Me ₂ bpdo					
NM	700(54)sh, 470(119)	609(129),	672(-3.7)sh, 479(-1.03)	651(-4.18),	572(+1.56),
AN	700(56)sh, 471(123)	605(124),	675(-4.31), 477(-1.39)	653(-4.62),	575(+2.76),
DMF	670(92)sh, 591(117),	652(103), 473(114)	679(-7.08), 476(-2.77)	655(-6.67),	580(+7.72),
DMSO	670(93)sh, 590(112),	656(99.4), 473(146)	680(-7.98), 475(-3.26)	655(-7.49),	581(+9.39),
L = 4,4'-(EtO) ₂ bpdo					
DMSO ^{b)}	700(33)sh, 455(119),	604(162), 440(110)sh	702(-0.65), 431(+0.39)	590(-5.27),	461(+0.41),
NM	700(41)sh, 457(137)	603(143),	645(-5.12),	563(+1.83),	470(-1.32)
AN	700(44)sh, 458(145)	601(133),	647(-5.52),	566(+2.54),	470(-1.53)
DMF	670(88)sh, 586(118),	633(112), 462(154)	665(-8.02), 470(-3.11)	651(-8.51),	572(+8.27),
DMSO	670(89)sh, 584(118),	637(106), 463(158)	667(-8.67), 470(-3.61)	652(-9.14),	572(+9.76),
DMSO ^{c)}	670(89)sh, 582(117),	639(104), 464(163)	668(-9.66), 470(-4.15)	653(-10.2),	573(+11.4),
L = 4,4'-(MeO) ₂ bpdo					
DMSO ^{b)}	700(33)sh, 457(114),	604(148), 440(110)sh	699(-1.00),	593(-4.47),	480(+0.32)
NM	700(40)sh, 460(128)	603(125),	643(-5.02),	563(+1.91),	467(-1.32)
AN	700(41)sh, 461(130)	601(123),	645(-5.46),	565(+2.94),	467(-1.64)
DMF	670(84)sh, 589(112),	629(108), 463(146)	665(-7.14), 468(-2.88)	650(-7.60),	569(+7.50),
DMSO	670(85)sh, 588(110),	631(106), 463(150)	665(-8.30), 469(-3.42)	651(-8.72),	571(+9.05),
DMSO ^{c)}	672(86)sh, 587(109),	633(106), 464(155)	667(-8.97), 471(-3.74)	652(-9.52),	573(+10.1),

a)異性化が平衡に達した (50℃, 7時間後) 溶液を, 40℃に保って測定した.

b)18℃のDMSOに溶解した $1e1_3$ 異性体を, 溶解後10分以内で測定した.

c)18℃のDMSOに溶解した $1e1_2 \cdot ob$ 異性体を, 溶解後10分以内で測定した.

sh: Shoulder.

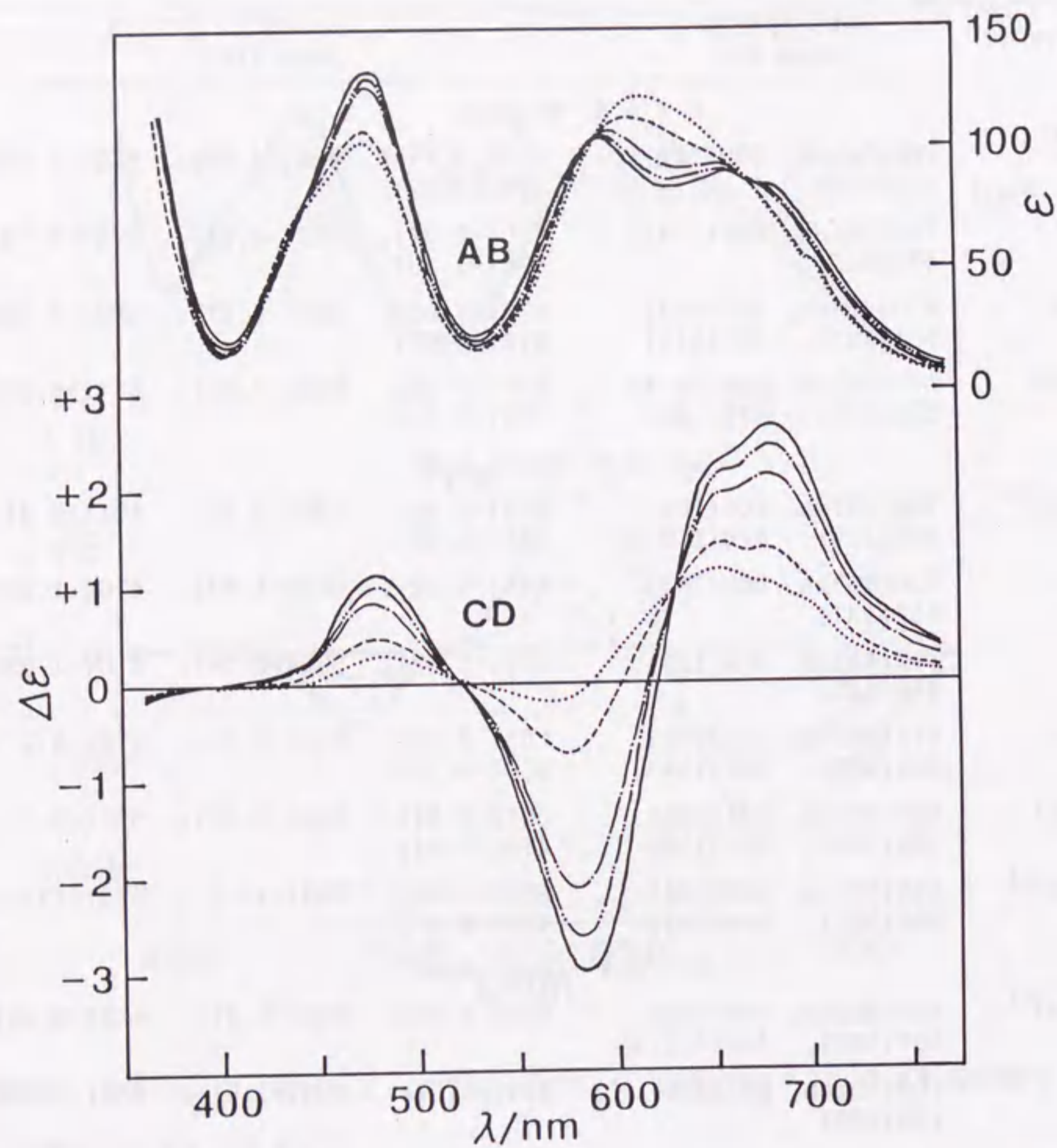


図5-9 $\Delta(-)_{589}[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の平衡状態での吸収とCDスペクトル. HMPA (—), DMSO (---), DMF (-·-·-), AN (- - - - -), NM (· · · · ·).

表5-2 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]\text{X}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^{a)}の有機溶媒中での吸収スペクトルデータ^{b)}

Solvents	X ⁻	1st d-d band λ/nm (ε)	2nd d-d band λ/nm (ε)
NM	ClO ₄ ⁻	700(53)sh, 615(121)	475(102), 450(80)sh
	PF ₆ ⁻	700(49)sh, 616(129)	475(94.7), 450(79)sh
AN	ClO ₄ ⁻	700(55)sh, 613(112)	475(108), 450(84)sh
	PF ₆ ⁻	700(51)sh, 614(118)	475(104), 450(82)sh
PDC	ClO ₄ ⁻	700(58)sh, 611(110)	476(111), 450(84)sh
	PF ₆ ⁻	700(58)sh, 612(115)	476(109), 450(83)sh
PN	ClO ₄ ⁻	insoluble	
	PF ₆ ⁻	700(57)sh, 614(112)	476(112), 450(90)sh
H ₂ O ^{c)}	ClO ₄ ⁻	700(34)sh, 610(102)	468(86.5), 445(74)sh
	NO ₃ ⁻	700(34)sh, 610(102)	475(86.6), 445(74)sh
DMF	ClO ₄ ⁻	673(87)sh, 655(94.6), 599(108)	477(127)
	PF ₆ ⁻	673(87)sh, 655(94.5), 599(109)	477(127)
DMA	ClO ₄ ⁻	675(86)sh, 657(92.8), 598(107)	477(129)
	PF ₆ ⁻	675(86)sh, 657(92.3), 598(107)	477(129)
DMSO	ClO ₄ ⁻	675(86)sh, 656(91.2), 596(106)	477(130)
	PF ₆ ⁻	675(85)sh, 657(90.9), 596(106)	477(130)
HMPA	ClO ₄ ⁻	676(85)sh, 658(89.4), 594(104)	477(135)
	PF ₆ ⁻	insoluble	

a) ClO₄⁻塩は2水和物, PF₆⁻塩は無水物. b) スペクトル変化が平衡に達した溶液で測定(26°C, 6時間後). c) 2章1節. sh: Shoulder.

表5-3 $(-)_589-[Cr(bpdo)_3](ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$ の有機溶媒中でのCDスペクトルデータ^{a)}

Solvents	λ/nm ($\Delta\epsilon$)
NM	695(+0.8)sh, 675(+1.0)sh, 653(+1.14), 568(-0.20), 483(+0.27), 428(-0.03)
AN	675(+1.37), 654(+1.41), 576(-0.71), 480(+0.44), 344(-0.17), 286(-25.9), 263(-23.3), 246(+35.6)
DMF	678(+2.15), 657(+1.95), 581(-2.12), 477(+0.83), 345(-0.21), 290(-26.5)
DMSO	679(+2.43), 658(+2.18), 582(-2.64), 476(+0.99), 345(-0.27), 290(-26.8), 264(-18.3)
HMPA	681(+2.70), 658(+2.42), 583(-2.93), 477(+1.10)

a) 異性化が平衡に達した後に測定 (26°C, 6時間後). sh: Shoulder.

表5-4 $(-)_589-l_3-[Cr(R-3,3'-Me_2bpdo)_3](ClO_4)_3 \cdot 5H_2O$ の有機溶媒中での吸収とCDスペクトルデータ^{a)}

Solvents	Absorption λ/nm (ϵ)	CD λ/nm ($\Delta\epsilon$)
NM	704(39)sh, 623(118), 470(80.5), 450(75)sh	698(+1.00), 630(+3.6)sh, 600(+4.63), 472(-0.74)
AN	705(38)sh, 623(116), 470(80.7), 450(76)sh, 286(31820), 251(48520)	698(+0.96), 630(+3.5)sh, 600(+4.49), 472(-0.71), 348(-0.62), 322(+0.47), 280(-76)sh, 263(-158), 245(+131)
H ₂ O	705(25)sh, 616(84.9), 460(76.6), 440(70)sh, 285(28530), 250(46680)	700(+0.87), 628(+2.89), 466(-0.37), 344(-0.45), 316(+0.51), 275(-61)sh, 261(-119), 241(+78.3)
DMF	705(38)sh, 623(112), 470(81.5), 450(78)sh, 287(31710)	698(+1.03), 630(+3.5)sh, 602(+4.22), 473(-0.67), 351(-0.56), 326(+0.57), 280(-76)sh, 265(-129)
DMSO	705(37)sh, 623(112), 470(82.1), 450(78)sh, 288(31650)	698(+1.06), 630(+3.4)sh, 602(+4.14), 473(-0.67), 352(-0.56), 327(+0.53), 280(-70)sh, 265(-127)

a) 26°Cで溶解し, 6時間後に測定. sh: Shoulder.

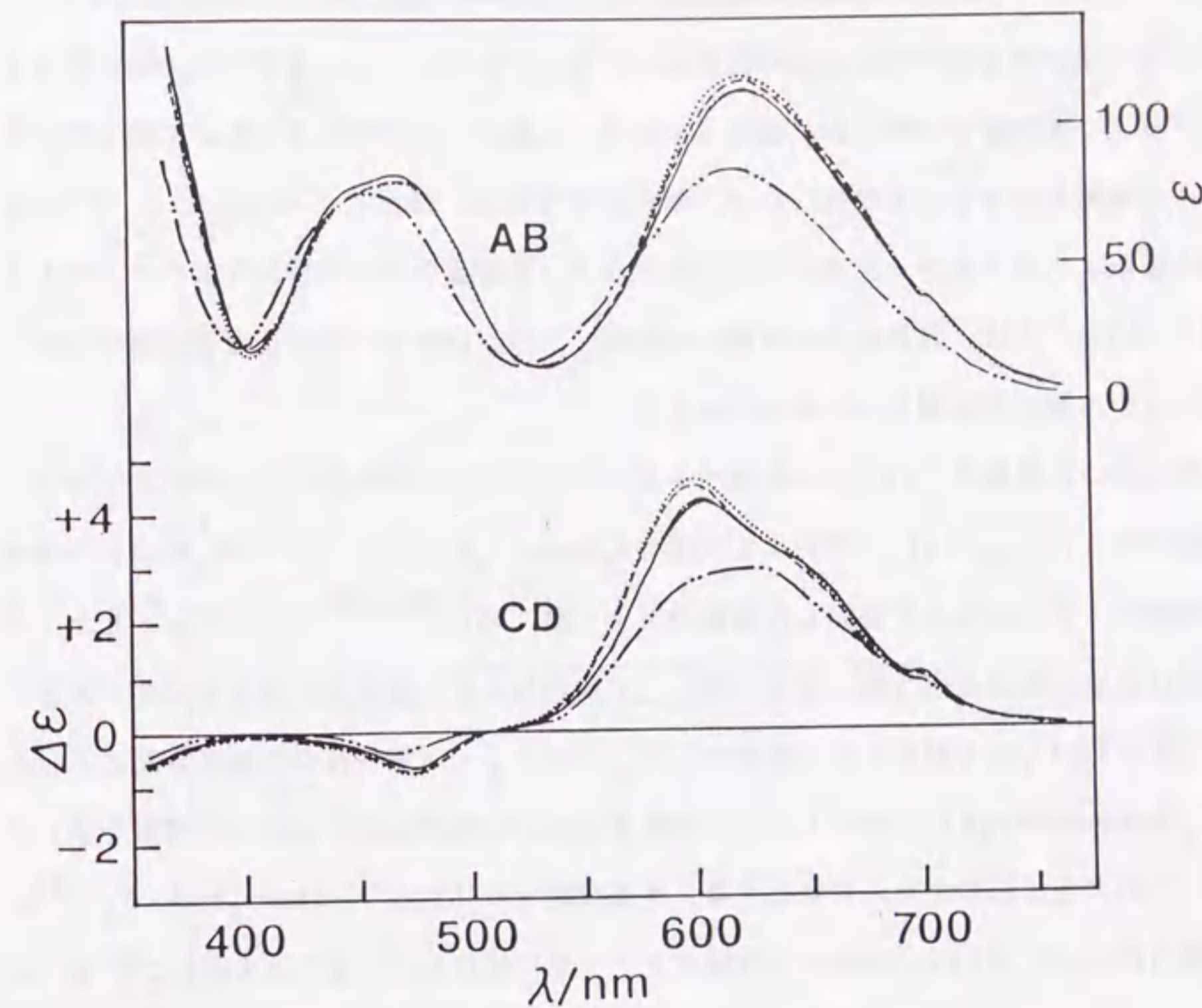


図5-10 $(-)_589-l_3-[Cr(R-3,3'-Me_2bpdo)_3](ClO_4)_3 \cdot 5H_2O$ の吸収とCDスペクトル (26°C, 溶解して6時間後)
DMSO (——), DMF (---), AN (·····),
NM (· · · · ·), 水 (-----, 2章2節).

溶液中でも $1e1_2 \cdot ob$ などその他の構造には変化しない。吸収スペクトルも CD スペクトルも、非プロトン性溶媒中では溶媒の種類によらず似ている。一方、水溶液中のスペクトルは非プロトン性溶媒中と明らかに異なっている。これは、この錯体がきわめて疎水的であることと関係があるのかも知れないが、明らかではない。 $[Cr(4,4'-X_2bpdo)_3]^{3+}$ の水溶液の吸収スペクトルが、前述のように非プロトン性溶媒中での系統的なスペクトルから逸脱していることは、異性体分布の違いに加えて、図5-10のような水と有機溶媒中でのスペクトルの差異にも起因しているであろう。

本章で用いた溶媒の、いくつかの物性を表5-5に示した。図5-11(A)には、非プロトン性溶媒中の $(+)\Lambda_{589} - 1e1_3 - [Cr(4,4'-(MeO)_2bpdo)_3](ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$ の580nmでのCD強度と、Gutmannらが提案した溶媒のドナー数 (DN)^{255,256} とをプロットした。ドナー数は溶媒の電子対供与性 (ドナー性)、すなわちルイス塩基性の強さの尺度である。前述 (図5-8)の方法で測定した、純粋な $1e1_3$ と $1e1_2 \cdot ob$ 異性体のCD強度も図に示した。 $1e1_3$ 異性体は $DN=0$ にプロットした。図のように、CD強度はDNとほぼ比例関係を示している。このような相関が見られたことは、平衡状態での $[Cr(4,4'-(MeO)_2bpdo)_3]^{3+}$ の異性体分布 ($1e1_3 \rightleftharpoons 1e1_2 \cdot ob$) が、溶媒のドナー性に依存していることを示している。よ

表5-5 溶媒の性質 (25°C) a)

溶媒	DN ^{b)}	AN ^{b)}	密度 (d/g cm ⁻³)	比誘電率 (ε)	双極子モーメント (μ/D)	粘性率 (η/cP)
NM	2.7	20.5	1.13	35.9	3.56 ^{c)}	0.61
AN	14.1	18.9	0.78	35.9	3.53	0.34
PDC	15.1	18.3	1.20	64.9	4.94 ^{d)}	2.53
PN ^{e)}	16.1	—	0.78	28.9	3.50	0.39 ^{f)}
H ₂ O	18.0	54.8	1.00	78.5	1.82	0.89
DMF	26.6	16.0	0.94	36.7	3.24	0.80
DMA	27.8	13.6	0.94	37.8	3.71 ^{f)}	0.93
DMSO	29.8	19.3	1.10	46.5	4.06	1.99
HMPA	38.8	10.6	1.02	29.3 ^{c)}	4.31	3.10

a)文献 134. b)DN: ドナー数, AN: アクセプター数 (文献 255).

c)20°C. d)18°C. e)アクセプター数は知られていない. f)30°C.

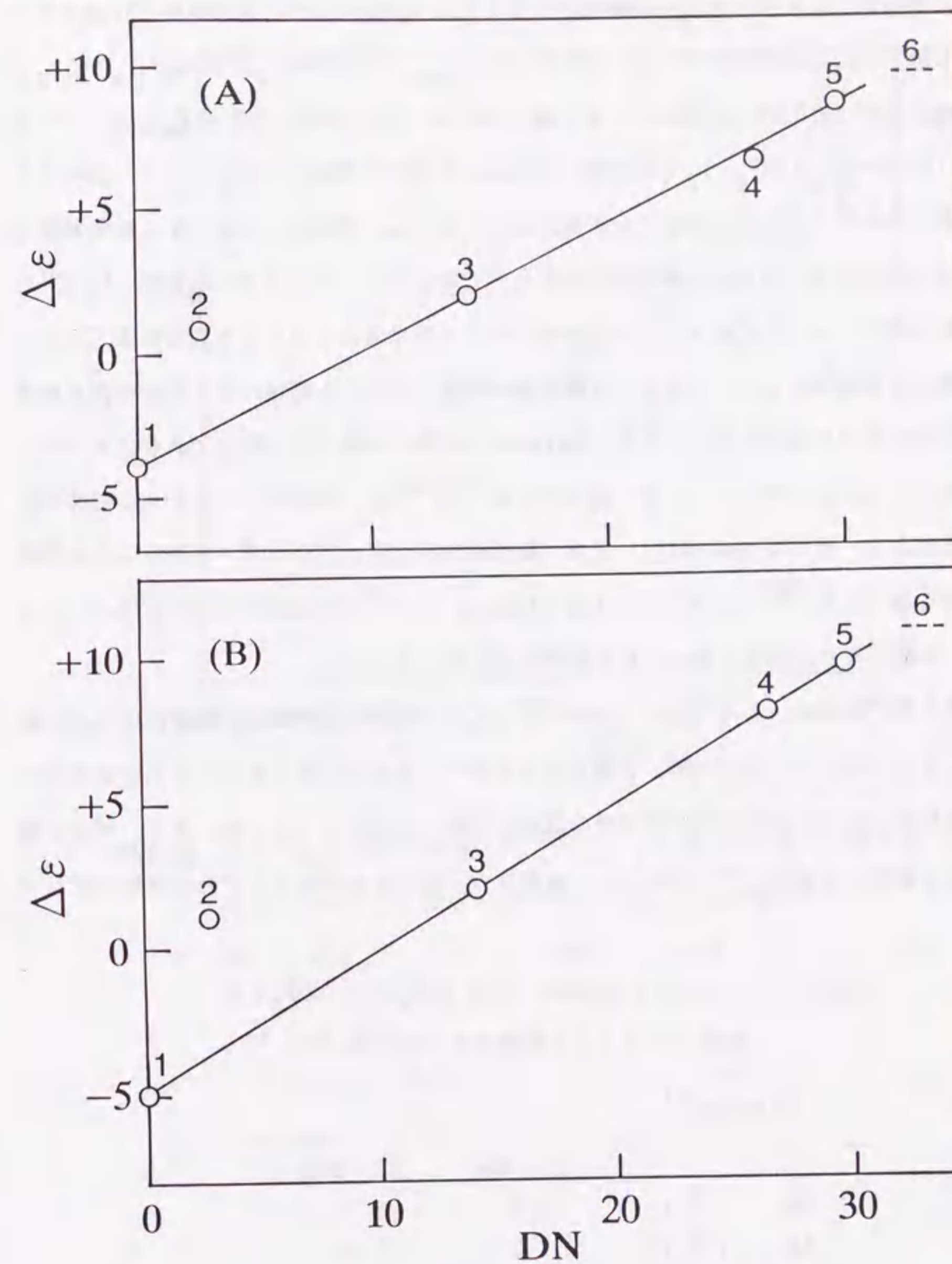


図5-11 平衡状態でのCD強度 (580nm) と溶媒のドナー数 (DN) との関係

(A) $\Lambda_{589} - [Cr(4,4'-(MeO)_2bpdo)_3](ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$,
 (B) $\Lambda_{589} - [Cr(4,4'-(EtO)_2bpdo)_3](ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$;
 1: $1e1_3$ 異性体, 2: NM, 3: AN, 4: DMF, 5: DMSO,
 6 (---): $1e1_2 \cdot ob$ 異性体.

く似た関係が、4,4'-(EtO)₂bpdo錯体でも見られた(図5-11(B)). 両錯体の620nmでの吸光度もDNとほぼ比例関係を示した. 図5-12は (-)₅₈₉-[Cr(bpdo)₃](ClO₄)₃ · 2H₂OのCD強度(650 nm)とDNとの関係である. 図5-13には, [Cr(bpdo)₃](ClO₄)₃ · 2H₂O及び [Cr(bpdo)₃](PF₆)₃の吸光度(620nm)とDNとの関係をプロットした. 図のように, 多くの非プロトン性溶媒中で比例関係を示している. 同様に, 4,4'-Me₂bpdo錯体の吸光度とCD強度も, DNとの比例関係を示した. このように, [Cr(4,4'-X₂bpdo)₃]³⁺の異性体分布は, 主として非プロトン性溶媒のドナー性に依存していると思われる. 一方, 比誘電率や双極子モーメントなど, 溶媒の他の物性(表5-5)も錯体の分光学的性質に影響を及ぼす場合がある²⁵³⁻²⁵⁷. また, Gutmannらが溶媒の電子受容性(アクセプター性)の尺度として提案したアクセプター数(表5-5)^{255, 257}も, 錯体のスペクトルと相関を示すことがある. 例えば[Co(edta)]⁻では, 吸光度やCD強度とアクセプター数との比例関係が報告されている²⁵⁸. しかし[Cr(4,4'-X₂bpdo)₃]³⁺の吸収スペクトルもCDスペクトルも, 溶媒のこれら物性とはいずれも相関が見られなかった.

4章1節と同様に, 4,4'-(MeO)₂bpdo錯体と4,4'-(EtO)₂bpdo錯体の各溶媒中での平衡定数(K = [1el₃]/[1el₂·ob])を吸光度から求め, 表5-6に示した. いずれの溶媒中でも, 少なくとも30~50℃では平衡定数の温度依存性は観測されなかった. また, 平衡定数は錯体の濃度にも依存していなかった. 両錯体の平衡定数の値はそれぞれの溶媒中で互い

表5-6 [Cr(4,4'-X₂bpdo)₃](ClO₄)₃ · 2H₂Oの配座ジアステレオ異性体の平衡定数(K)^{a)}

Solvents ^{b)}	K	
	X = MeO	X = EtO
NM (2.7)	1.8	1.7
AN (14.1)	1.3	1.3
H ₂ O ^{c)} (18.0)	1.6	1.5
DMF (26.6)	0.28	0.24
DMSO (29.8)	0.081	0.090

a) K = [1el₃]/[1el₂·ob]. b) 括弧内は溶媒のドナー数. c) 4章1節.

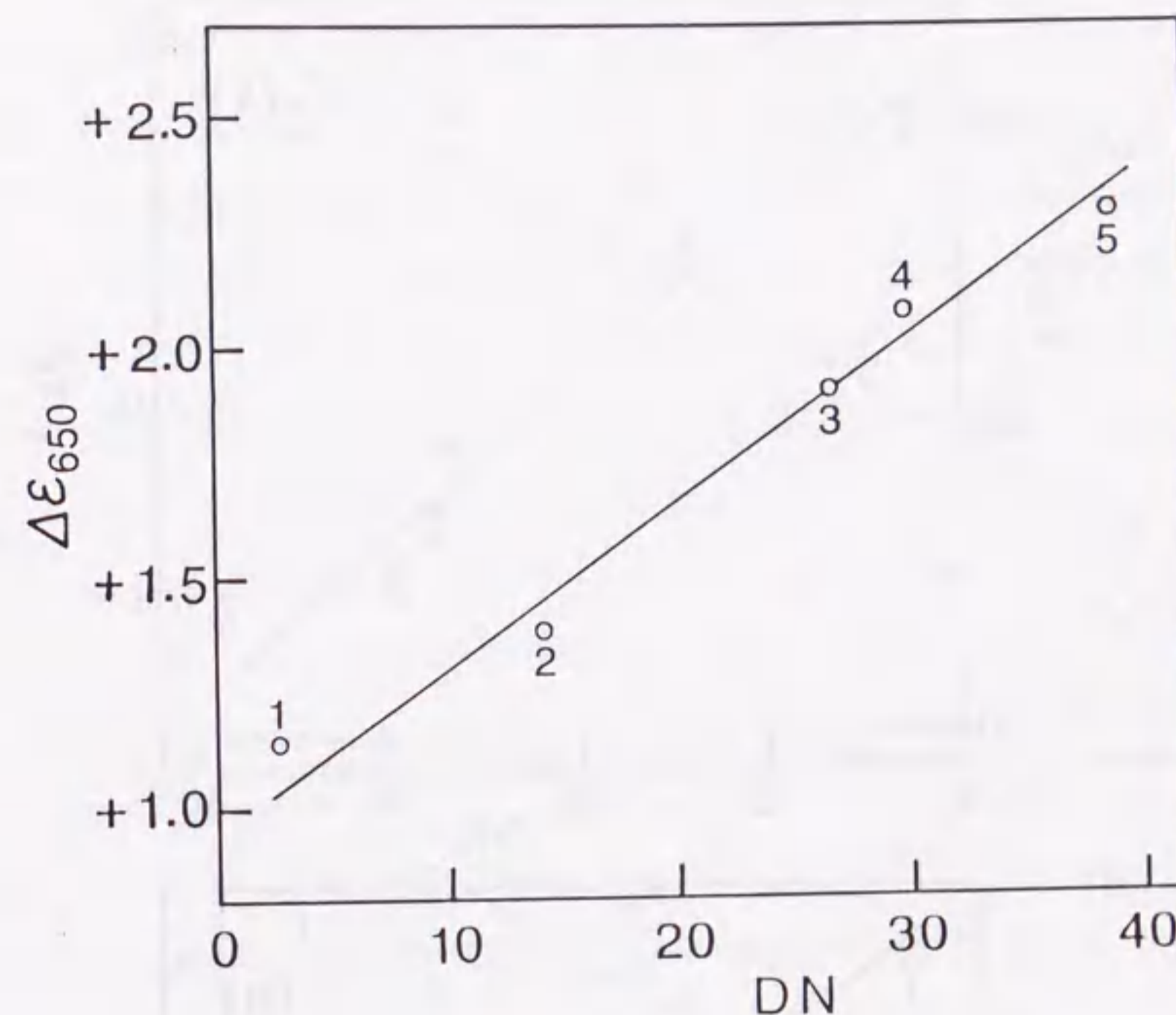


図5-12 Δ (-)₅₈₉-[Cr(bpdo)₃](ClO₄)₃ · 2H₂Oの平衡状態でのCD強度(650nm)と, 溶媒のドナー数(DN)との関係
1 : NM, 2 : AN, 3 : DMF, 4 : DMSO, 5 : HMPA.

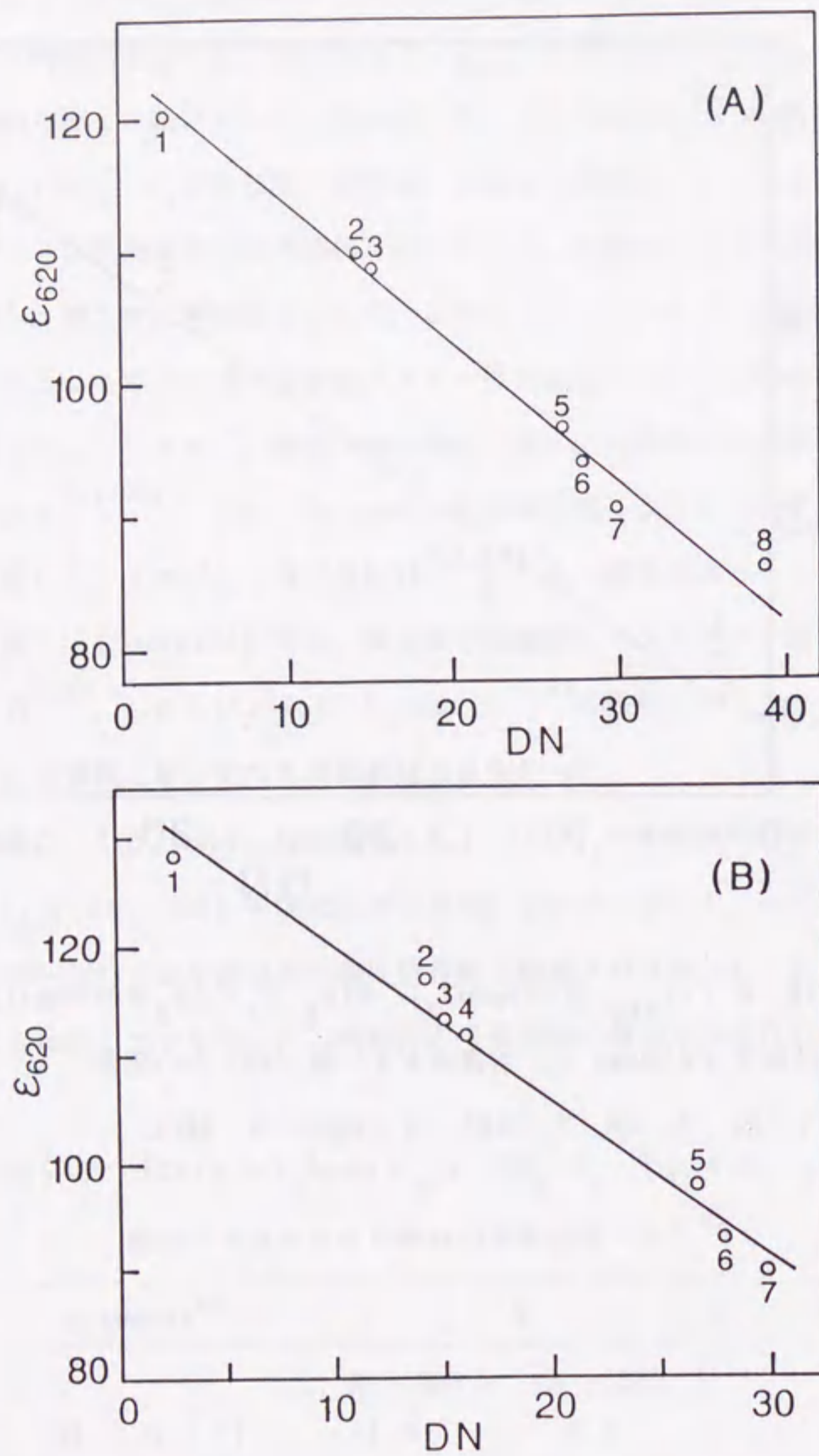


図5-13 平衡状態での $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A)及び $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3](\text{PF}_6)_3$ (B)の吸光度 (620nm) と溶媒のドナー数 (DN) との関係. 1 : NM, 2 : AN, 3 : PDC, 4 : PN, 5 : DMF, 6 : DMA, 7 : DMSO, 8 : HMPA.

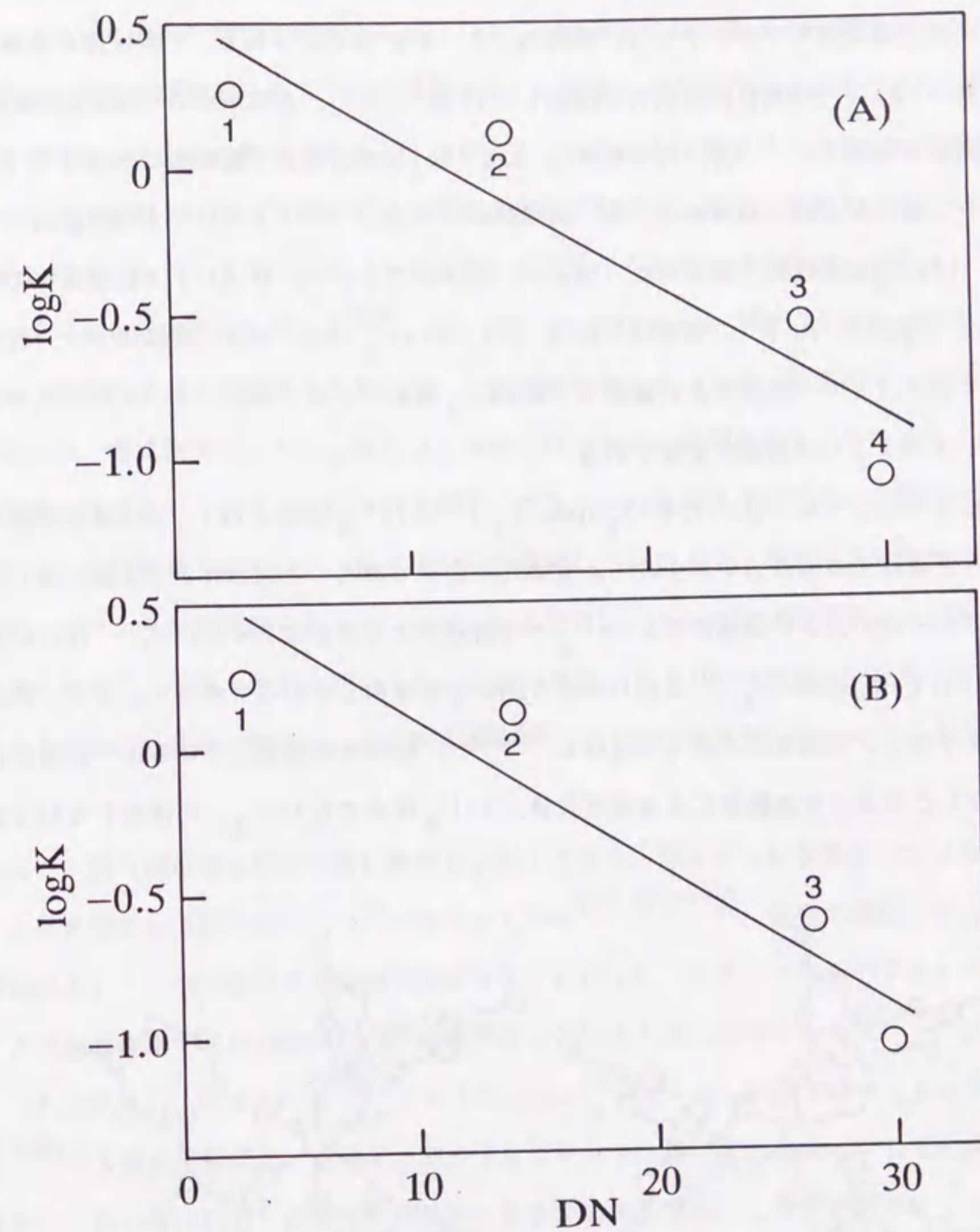


図5-14 平衡定数 ($K = [\text{lel}_3] / [\text{lel}_2 \cdot \text{ob}]$, 40°C) と溶媒のドナー数 (DN) との関係

(A) $[\text{Cr}(4,4'-(\text{MeO})_2\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 (B) $[\text{Cr}(4,4'-(\text{EtO})_2\text{bpdo})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 1 : NM, 2 : AN, 3 : DMF, 4 : DMSO.

に似ており、置換基(X)の種類による違いはわずかと思われる。図5-14に、平衡定数の値と溶媒のDNとの関係をプロットした。溶媒のドナー性が増すにつれて、平衡状態の溶液中に含まれる $1e1_2 \cdot ob$ 異性体の割合が増加している。しかし、水溶液中の平衡定数の値は、この相関から逸脱した。一方、bpdo錯体と $4,4'$ -Me₂bpdo錯体の平衡定数は水溶液中(4章1節)と同様に求められなかったが、両錯体の吸収とCDスペクトルはいずれの溶媒中에서도 $4,4'$ -(MeO)₂bpdo錯体と似ていた(前述)。以上のことから、非プロトン性溶媒中での $[Cr(4,4'-X_2bpdo)_3]^{3+}$ の異性体分布 ($1e1_3 \rightleftharpoons 1e1_2 \cdot ob$) は主に溶媒のドナー性に依存しており、ドナー性の小さい溶媒中では $1e1_3$ 構造が安定であり、ドナー性の大きい溶媒中では $1e1_2 \cdot ob$ 構造が安定である。

すでに述べたように、 $[Cr(4,4'-X_2bpdo)_3]^{3+}$ の $1e1_3$ 構造は $1e1_2 \cdot ob$ 構造と比べてキレート環同士の組み合わせが少なく、立体的に安定であろうと思われる(4章1節)。一方、ドナー性が大きい溶媒中では $1e1_2 \cdot ob$ 構造がより安定であった。ドナー性の溶媒は、 $[Cr(4,4'-X_2bpdo)_3]^{3+}$ の回りを取り囲んで溶媒和しているであろう。ドナー性が大きい非プロトン性溶媒ほど強く溶媒和し^{255, 257}、錯体を安定化しているように思われる。しかしこのような溶媒和による安定化は、 $1e1_3$ 構造でも $1e1_2 \cdot ob$ 構造でも似てい

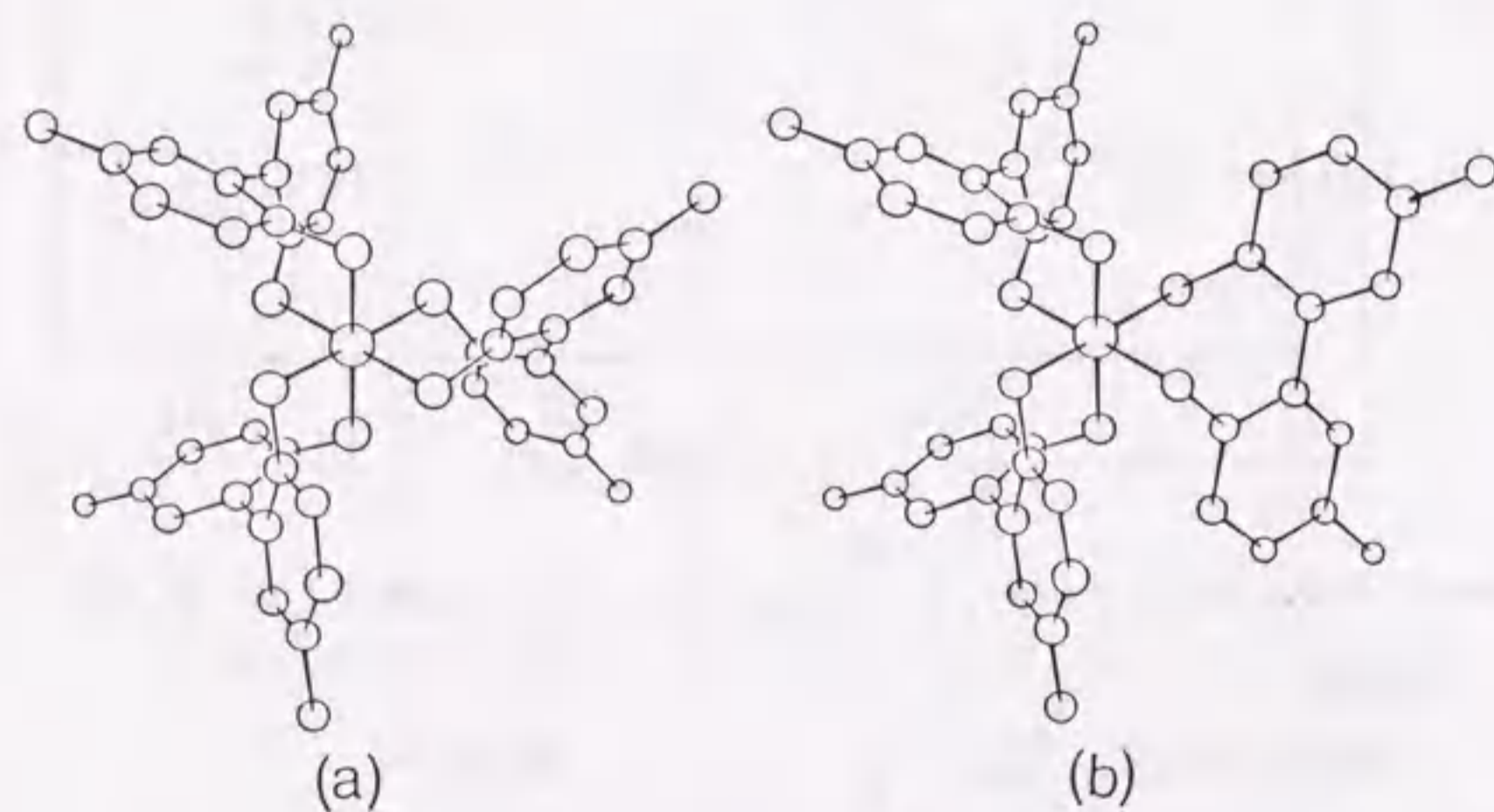


図5-15 Λ - $[Cr(4,4'-X_2bpdo)_3]^{3+}$ の配座ジアステレオ異性体
(a) $\Lambda(\delta\delta\delta)(1e1_3)$, (b) $\Lambda(\delta\delta\lambda)(1e1_2 \cdot ob)$

るであろう。図5-15は、 $[Cr(4,4'-X_2bpdo)_3]^{3+}$ の $1e1_3$ と $1e1_2 \cdot ob$ 構造の模式図である。分子モデルを用いて考察すると、 $1e1_2 \cdot ob$ 構造には ob 型と $1e1$ 型のキレート環の間に疎水的な空間が見られる。この空間は広く、溶媒分子などの小さな分子は、この隙間から錯イオンの中心に接近できるように見える。一方、 $1e1$ 型の2つのキレート環の間には、平行に配列した2つのピリジン環で囲まれた空間が見られる。しかし、ピリジン環にはいわゆる厚み(ファンデルワールス半径)があり、その厚さは芳香環の平面の上下に約1.8Åであると報告されている²⁵⁹。従って、 $1e1$ 型のキレート環同士が形成する空間は狭く、溶媒分子がこの隙間に入り込むことは困難であろう。 $1e1_3$ 構造にはこの狭い隙間しかない。模式図では、 $1e1_3$ 構造の3回軸方向にも広い隙間があるように見えるが、この空間にはピリジンの6と6'位の水素原子があり、この方向から溶媒分子が錯イオンに接近することは困難と思われる。錯イオンに溶媒和していたドナー性の大きい溶媒分子の一部が、このような隙間から錯イオンの中心に近付けば、 $1e1_2 \cdot ob$ 構造はさらに安定化されるであろう。一方、ドナー性の小さい溶媒中では、 $1e1_2 \cdot ob$ 構造を安定化していたこのような溶媒の効果は弱まり、立体的に安定な $1e1_3$ 構造が有利となっているように思われる。

キレート環の間の疎水的な空間に溶媒分子が入り込み、錯イオンに溶媒和していることは、これまでも $[Fe(phen)_3]^{2+}$ で知られていた^{222, 260-272}。極性の溶媒分子は、3つのphenキレート環が形成する空間(ポケット)に侵入し、イオン-双極子やファンデルワールス相互作用で $[Fe(phen)_3]^{2+}$ に溶媒和していると述べられていた²⁶³⁻²⁶⁸。そして、 $[Fe(phen)_3]I_2 \cdot 2H_2O$ ²⁶² 及び $[Fe(phen)_3]I_2 \cdot 2H_2O \cdot NB$ (NB=ニトロベンゼン)²⁶⁴ のX線結晶解析で、水分子とNB分子はポケットに深く入り込んでいることが確認された。 $[Fe(phen)_3]^{2+}$ のラセミ化速度に及ぼす溶媒効果も、こうしたポケットでの溶媒和に基づいて考察されていた^{222, 260, 267-272}。同様の溶媒和は、bpdoの類似配位子である2,2'-ビピリジン-N-オキシド(bpo)の $[Ni(bpo)_3]^{2+}$ でも提案されていた²⁷³。

溶液中の錯体のスペクトルは、対イオンとのイオン会合によっても影響を受けることがある。例えば有機溶媒中での $[Co(1,3-diamine)_3]^{3+}$ のCDスペクトルは、錯イオンと Cl^- とのイオン会合の程度によって変化することが報告された²⁷⁴。図5-13と表5-2のように $[Cr(bpdo)_3]^{3+}$ の吸収スペクトルは、DMFやDMSO中では対イオン(ClO_4^- , PF_6^-)の

種類によらずほぼ一致しているが、NM、AN中などではやや違いが見られる。このような対イオンの効果は今後の研究課題であるが、LiClO₄を含むNM中の[Cr(bpdo)₃](PF₆)₃は、NM中の[Cr(bpdo)₃](ClO₄)₃・2H₂Oと吸収スペクトルがほぼ一致した。一方、NaPF₆を含むNM中の[Cr(bpdo)₃](ClO₄)₃・2H₂Oのスペクトルは、純粋なNM中と一致した。これらの実験結果は、ドナー性の小さい溶媒中では[Cr(bpdo)₃]³⁺とClO₄⁻がイオン会合し、吸収スペクトルに影響を及ぼしていることを示唆している。それに対してPF₆⁻は、[Cr(bpdo)₃]³⁺とイオン会合しにくい、あるいはイオン会合によるスペクトルへの影響が少ないかのいずれかであろう。一方、ドナー性が大きい溶媒中では、錯イオンが対イオン(ClO₄⁻、PF₆⁻)とイオン会合しているとしても、スペクトルは錯イオンの溶媒との溶媒和によって支配されているように思われる。

[2] 非プロトン性溶媒中での[Cr(4,4'-X₂bpdo)₃]³⁺の異性化反応

これまで述べてきたように、[Cr(4,4'-X₂bpdo)₃]³⁺は非プロトン性溶媒中でも可逆的に異性化していると考えられる。



それぞれの錯体について、NM、AN、DMF、及びDMSO中での吸光度(620nm)の変化を調べた。これら[Cr(4,4'-X₂bpdo)₃]³⁺の吸光度の変化は、いずれの溶媒中でも1次反応速度則に従っていた。この変化から、各錯体の異性化反応速度定数(k_{obs}ⁱ)を求めた。先に述べたが、これらの非プロトン性溶媒中ではいずれの錯体もラセミ化しておらず、CD強度(580nm)あるいは旋光度(589nm)の変化からも、異性化反応速度定数(k_{obs}ⁱ)が得られた。これらの値は、吸光度の変化から得られた値と実験誤差範囲内で一致した。このようにして求められたk_{obs}ⁱは、2章1節でも述べたように異性化の正逆反応の各速度定数の和(k_{obs}ⁱ = k₁ⁱ + k₂ⁱ)に相当している。各錯体で求められたk_{obs}ⁱを表5-7~表5-10に示した。いずれの溶媒中でも、これら錯体のk_{obs}ⁱは錯体の濃度に依存していなかった。4,4'-(EtO)₂bpdo錯体(表5-9)と4,4'-(MeO)₂bpdo錯体(表5-10)については、各々の1el₃と1el₂・ob異性体を用いて別々にk_{obs}ⁱを求めた。両異性体で求められたk_{obs}ⁱはそれぞれ実験誤差範囲内で一致しており、これら錯体の異性化が可逆的であるこ

表5-7 [Cr(bpdo)₃]³⁺の有機溶媒中での異性化反応速度定数(k_{obs}ⁱ/10⁻⁴s⁻¹)^{a)}

Solvents	t/°C	k _{obs} ⁱ	t/°C	k _{obs} ⁱ	t/°C	k _{obs} ⁱ
[Cr(bpdo) ₃](ClO ₄) ₃ ・2H ₂ O						
NM	15.0	10.5±0.1	26.0	37.6±0.2	30.0	55.8±0.4
	18.0	14.8±0.1	26.0 ^{b)}	37.8±0.2	35.0	94.6±0.9
	22.0	23.6±0.2	26.0 ^{c)}	37.5±0.3		
AN	15.0	7.88±0.09	26.0	30.1±0.3	30.0	47.2±0.6
	18.0	11.4±0.1	26.0 ^{b)}	30.4±0.2	35.0	82.5±0.8
	22.0	18.4±0.1	26.0 ^{c)}	30.2±0.3		
DMF	22.0	11.7±0.1	30.0	30.6±0.3	40.0	97.5±1.1
	26.0	19.1±0.2	30.0 ^{b)}	30.8±0.3		
	26.0 ^{c)}	19.4±0.2	35.0	54.7±0.6		
DMSO	22.0	8.94±0.08	30.0	24.7±0.2	40.0	79.5±0.8
	26.0	14.7±0.1	30.0 ^{b)}	24.3±0.3		
	26.0 ^{c)}	14.4±0.2	35.0	44.1±0.5		
[Cr(bpdo) ₃](PF ₆) ₃ ^{d)}						
AN	15.0	8.14±0.06	22.0	19.0±0.2	30.0	48.3±0.4
	18.0	11.7±0.1	26.0	30.9±0.2	35.0	84.1±0.8
DMF	22.0	11.8±0.1	30.0	31.0±0.2	40.0	98.4±1.1
	26.0	19.5±0.1	35.0	55.1±0.3		
DMSO	22.0	8.99±0.08	30.0	24.5±0.2	39.5	73.3±1.0
	26.0	14.8±0.1	35.0	44.5±0.3	40.0	79.0±0.7

a)ラセミ体の吸光度(620 nm)の変化から求めた。b) (-)₅₈₉異性体。c) (-)₅₈₉異性体のCD強度(580 nm)の変化から求めた。d)NM溶液では吸光度の変化が小さく、速度定数は求められなかった。

表5-8 (+)₅₈₉-[Cr(4,4-Me₂bpdo)₃](C₁₀H₄)₃·4H₂Oの有機溶媒中での異性化反応速度定数 ($k_{\text{obs}}^i / 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)^{a)}

Solvents	t/°C	k_{obs}^i	t/°C	k_{obs}^i	t/°C	k_{obs}^i
NM	20.0	7.31±0.08	30.0	24.5±0.3	35.0 ^{d)}	42.1±0.4
	25.0	13.4 ±0.1	30.0 ^{c)}	24.2±0.3	35.0 ^{e)}	42.7±0.3
	25.0 ^{b)}	13.7 ±0.2	35.0	42.2±0.4	40.0	73.3±0.7
AN	20.0	6.81±0.05	30.0	22.6±0.2	35.0 ^{d)}	40.0±0.4
	25.0	12.1 ±0.2	35.0	40.3±0.5	35.0 ^{e)}	40.1±0.5
	25.0 ^{b)}	12.5 ±0.2	35.0 ^{d)}	40.5±0.4	40.0	70.3±0.8
DMF	20.0	5.98±0.04	30.0	20.1±0.2	35.0 ^{d)}	36.2±0.3
	25.0	11.4 ±0.1	30.0 ^{c)}	20.3±0.1	35.0 ^{e)}	35.8±0.4
	25.0 ^{b)}	11.6 ±0.1	35.0	35.9±0.4	40.0	66.3±0.6
DMSO	20.0	4.38±0.03	30.0 ^{b)}	16.0±0.2	35.0 ^{d)}	28.5±0.2
	25.0	8.38±0.07	35.0	28.7±0.3	35.0 ^{e)}	28.1±0.3
	30.0	15.7 ±0.2	35.0 ^{c)}	27.9±0.4	40.0	51.5±0.6

a) 旋光度(589 nm)の変化から求めた. b) (-)₅₈₉異性体. c) 吸光度(620 nm)の変化から求めた.
d) ラセミ体の吸光度(620 nm)の変化から求めた. e) CD強度(580 nm)の変化から求めた.

表5-9 (+)₅₈₉-1e1₃-[Cr(4,4-(EtO)₂bpdo)₃](C₁₀H₄)₃·2H₂Oの有機溶媒中での異性化反応速度定数 ($k_{\text{obs}}^i / 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)^{a)}

Solvents	t/°C	k_{obs}^i	t/°C	k_{obs}^i	t/°C	k_{obs}^i
NM	20.0	0.925±0.009	30.0 ^{b)}	3.28±0.03	40.0	10.0 ±0.2
	25.0	1.76 ±0.01	30.0 ^{c)}	3.24±0.02	40.0 ^{b)}	10.1 ±0.2
	25.0 ^{b)}	1.74 ±0.02	35.0	5.88±0.05	40.0 ^{d)}	10.5 ±0.3
	30.0	3.26 ±0.03	35.0 ^{b)}	5.85±0.05		
AN	35.0	4.04 ±0.03	40.0 ^{c)}	7.11±0.06	50.0	23.0 ±0.3
	35.0 ^{b)}	4.08 ±0.04	40.0 ^{d)}	7.21±0.07	50.0 ^{b)}	22.7 ±0.3
	40.0	7.12 ±0.05	45.0	12.6 ±0.2	55.0	38.7 ±0.3
DMF	35.0	1.74 ±0.01	40.0 ^{c)}	3.18±0.03	50.0	10.5 ±0.1
	40.0	3.20 ±0.03	40.0 ^{d)}	3.21±0.03	50.0 ^{b)}	10.8 ±0.3
	40.0 ^{b)}	3.19 ±0.05	45.0	5.76±0.05	55.0	17.8 ±0.2
DMSO	35.0	0.766±0.005	40.0 ^{c)}	1.58±0.01	50.0	5.11±0.04
	40.0	1.58 ±0.01	40.0 ^{d)}	1.57±0.02	50.0 ^{b)}	5.07±0.07
	40.0 ^{b)}	1.55 ±0.03	45.0	2.77±0.02	55.0	9.08±0.07

a) 旋光度(589 nm)の変化から求めた. b) (+)₅₈₉-1e1₂・ob異性体.
c) 吸光度(620 nm)の変化から求めた. d) CD強度(580 nm)の変化から求めた.

表5-10 $(\pm)_{589}^{-1}el_3-[Cr(4,4-(MeO)_2bpdo)_3](ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$ の有機
 溶媒中での異性化反応速度定数 ($k_{obs}^i / 10^{-4} s^{-1}$) a)

Solvents	t/°C	k_{obs}^i	t/°C	k_{obs}^i	t/°C	k_{obs}^i
NM	20.0	1.08 ± 0.01	30.0	3.73 ± 0.03	35.0 ^{b)}	6.56 ± 0.06
	20.0 ^{b)}	1.11 ± 0.01	30.0 ^{b)}	3.77 ± 0.03	40.0	11.6 ± 0.2
	30.0	2.04 ± 0.02	30.0 ^{c)}	3.72 ± 0.03	40.0 ^{b)}	11.9 ± 0.2
	25.0 ^{b)}	2.05 ± 0.02	35.0	6.65 ± 0.05	40.0 ^{d)}	11.4 ± 0.3
AN	35.0	5.27 ± 0.05	40.0 ^{c)}	9.23 ± 0.08	50.0	29.5 ± 0.3
	40.0	9.25 ± 0.08	40.0 ^{d)}	9.28 ± 0.09	50.0 ^{b)}	28.8 ± 0.6
	40.0 ^{b)}	9.26 ± 0.07	45.0	16.1 ± 0.2	55.0	48.1 ± 0.6
DMF	35.0	1.96 ± 0.01	40.0 ^{c)}	3.67 ± 0.04	50.0	11.9 ± 0.1
	40.0	3.68 ± 0.03	40.0 ^{d)}	3.68 ± 0.03	50.0 ^{b)}	11.6 ± 0.3
	40.0 ^{b)}	3.65 ± 0.05	45.0	6.62 ± 0.05	55.0	19.7 ± 0.2
DMSO	35.0	0.793 ± 0.006	40.0 ^{b)}	1.61 ± 0.02	50.0	5.53 ± 0.04
	40.0	1.65 ± 0.01	40.0 ^{c)}	1.63 ± 0.02	50.0 ^{b)}	5.57 ± 0.07
	40.0 ^{b)}	1.62 ± 0.04	45.0	2.91 ± 0.02	55.0	9.51 ± 0.08

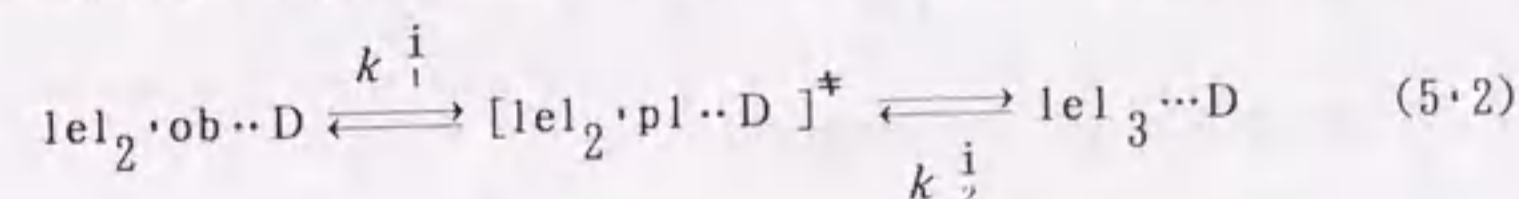
a) 旋光度 (589 nm) の変化から求めた, b) $(\pm)_{589}^{-1}el_2 \cdot ob$ 異性体,

c) 吸光度 (620 nm) の変化から求めた, d) CD強度 (580 nm) の変化から求めた.

とを示した. いずれの溶媒中でも, bpdo錯体の ClO_4 塩と PF_6 塩の k_{obs}^i (表5-7) はほぼ一致し, 対イオンの種類による異性化速度への影響が小さいことを示唆した.

溶媒の種類によって, $[Cr(4,4'-X_2bpdo)_3]^{3+}$ の異性化速度はきわめて異なっている. いずれの錯体の異性化もNM中では最も速く, DMSO中では最も遅い. 図5-16に, 一連の錯体の k_{obs}^i と溶媒のドナー数 (DN) との関係プロットした. どの錯体も溶媒のDNが増すにつれて異性化が遅くなっており, これら溶媒中での $[Cr(4,4'-X_2bpdo)_3]^{3+}$ の異性化反応が, 速度論的にも溶媒のドナー性に依存していることを示唆した. これまでの研究によれば, 非誘電率や双極子モーメントなど, 溶媒のその他の物性 (表5-5) も錯体の反応速度に影響を及ぼす場合がある^{135, 275, 276}. しかし, $[Cr(4,4'-X_2bpdo)_3]^{3+}$ の非プロトン性溶媒中での異性化反応では, k_{obs}^i と溶媒の物性との相関はドナー性以外には見られなかった. 一方, 水溶液中の速度定数 (k_{obs}^i , 2章1節と4章1節) は, どの錯体も図5-16の相関から逸脱していた. この理由は明らかではないが, $4,4'-X_2bpdo$ 錯体が疎水的であることと関係があるのかも知れない.

$4,4'-(MeO)_2bpdo$ 錯体と $4,4'-(EtO)_2bpdo$ 錯体について, k_{obs}^i (表5-9, 表5-10) と平衡定数 ($K = [1el_3]/[1el_2 \cdot ob]$, 表5-6) から, 各非プロトン性溶媒中の異性化の正逆反応 (5.1式) の各速度定数 (k_1^i, k_2^i) をそれぞれ算出した. 35.0°Cでの速度定数を表5-11に示した. $4,4'-(EtO)_2bpdo$ 錯体の k_1^i, k_2^i と溶媒のドナー数との関係を, それぞれ図5-17にプロットした. k_1^i (正反応) は溶媒のDNが増すにつれて急激に減少し, k_2^i (逆反応) もDNが増すにつれて徐々に減少している. $4,4'-(MeO)_2bpdo$ 錯体の各速度定数も溶媒のDNと同様の関係を示した. このことは, これら錯体の非プロトン性溶媒中での異性化が, 正反応も逆反応も溶媒のドナー性に依存していることを示した. 先に図5-14で見られたように, これらの錯体は平衡状態の異性体分布も溶媒のドナー性に依存していた. このことについては, 溶媒分子がキレート環の隙間に入り込み, $1el_2 \cdot ob$ 構造を安定化しているためと考察した. 以上のことから, $[Cr(4,4'-X_2bpdo)_3]^{3+}$ の非プロトン性溶媒中での異性化反応について, 次のような機構を提案する.



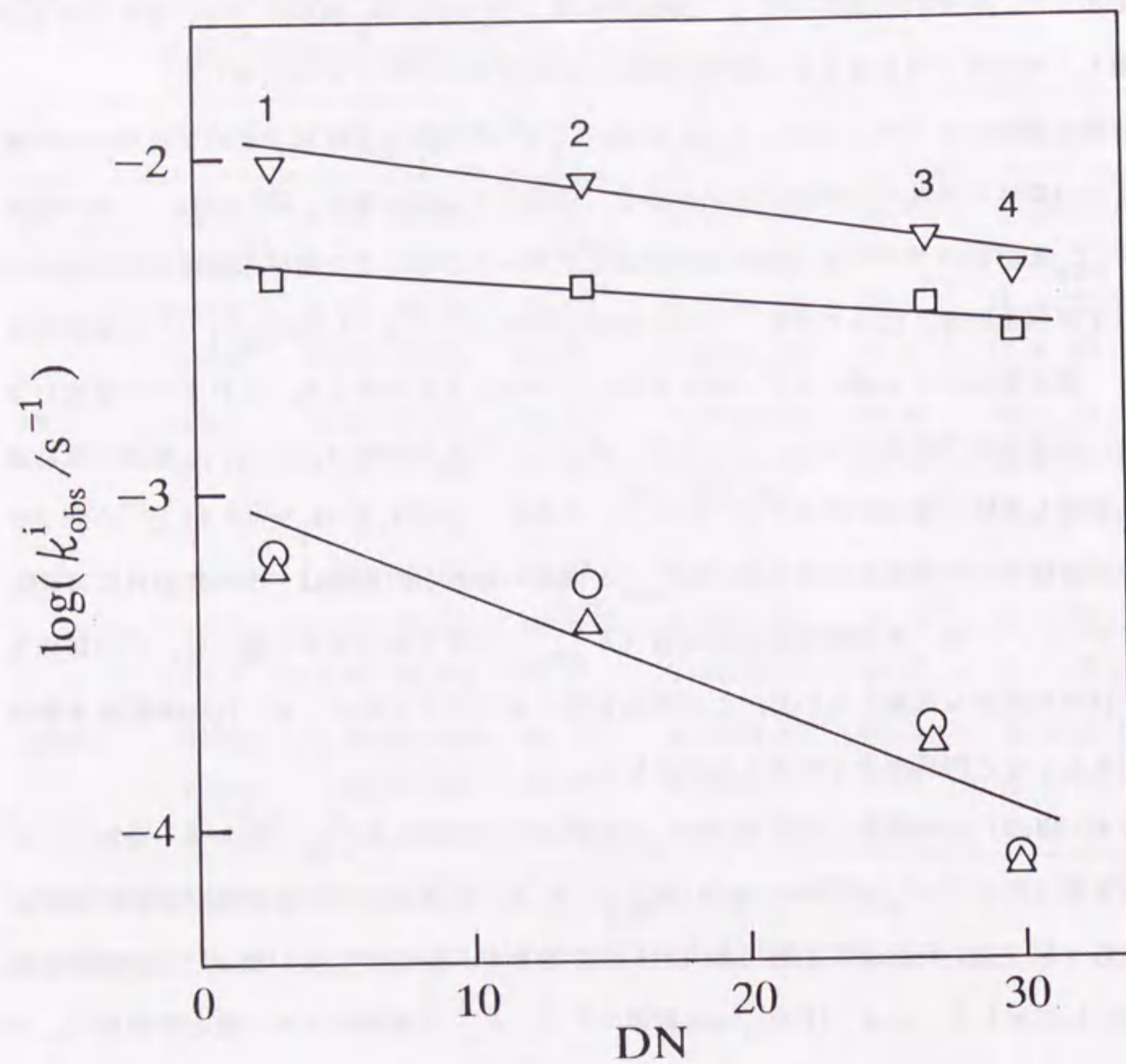
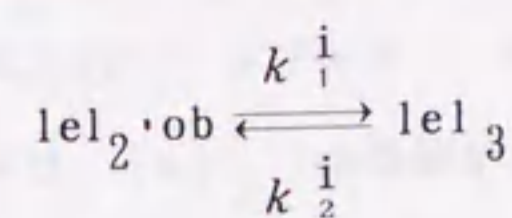


図5-16 $[\text{Cr}(4,4\text{-}X_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の異性化速度定数 (k_{obs}^i , 35.0°C) と、溶媒のドナー (DN) との関係
 ∇ : bpdo, \square : 4,4'-Me₂bpdo, \triangle : 4,4'-(EtO)₂bpdo, \circ : 4,4'-(MeO)₂bpdo;
 1 : NM, 2 : AN, 3 : DMF, 4 : DMSO.

表5-11 $[\text{Cr}(\text{L})_3]X_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の異性化の速度定数 (35.0°C) と活性化パラメータ^{a)}

Solvents ^{b)}		k^i	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	$\Delta G_{308.2}^\ddagger$	
		10^{-4} s^{-1}	kJ mol^{-1}	$\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	kJ mol^{-1}	
L = 4,4'-(EtO) ₂ bpdo						
NM	(2.7)	k_1^i	3.70	88.6±0.9	-23.4 ±3.0	95.8±1.8
		k_2^i	2.18	88.6±1.0	-28.0 ±3.2	97.2±2.0
AN	(14.1)	k_1^i	2.28	92.8±1.1	-12.7 ±3.5	97.1±2.2
		k_2^i	1.76	92.9±1.1	-15.6 ±3.5	97.7±2.2
H ₂ O ^{c)}	(18.0)	k_1^i	3.47	86.4±1.2	-31.2 ±3.7	96.0±1.7
		k_2^i	2.31	86.4±1.2	-34.6 ±3.7	97.0±1.7
DMF	(26.6)	k_1^i	0.337	95.6±0.7	-20.7 ±2.2	102 ±1
		k_2^i	1.40	95.8±0.7	-8.21±2.10	98.3±1.4
DMSO	(29.8)	k_1^i	0.0631	101 ±2	-18.3 ±5.8	107 ±4
		k_2^i	0.703	100 ±2	1.05±5.94	99.7±3.7
L = 4,4'-(MeO) ₂ bpdo						
NM	(2.7)	k_1^i	4.28	87.1±1.0	-27.0 ±2.0	95.4±1.6
		k_2^i	2.38	87.2±1.0	-31.8 ±2.0	97.0±1.6
AN	(14.1)	k_1^i	2.98	91.3±1.4	-16.6 ±4.4	96.4±2.8
		k_2^i	2.29	91.2±1.3	-19.0 ±4.2	97.1±2.6
H ₂ O ^{c)}	(18.0)	k_1^i	3.98	86.2±1.3	-30.8 ±4.1	95.8±1.9
		k_2^i	2.49	86.2±1.3	-34.7 ±4.1	96.9±1.9
DMF	(26.6)	k_1^i	0.429	94.7±1.2	-21.3 ±3.7	101 ±2
		k_2^i	1.53	94.8±1.2	-10.5 ±3.8	98.0±2.4
DMSO	(29.8)	k_1^i	0.0591	102 ±2	-15.5 ±5.3	107 ±3
		k_2^i	0.734	101 ±2	4.63±5.17	99.5±3.7

a)



b)括弧内はドナー数. c)4章1節.

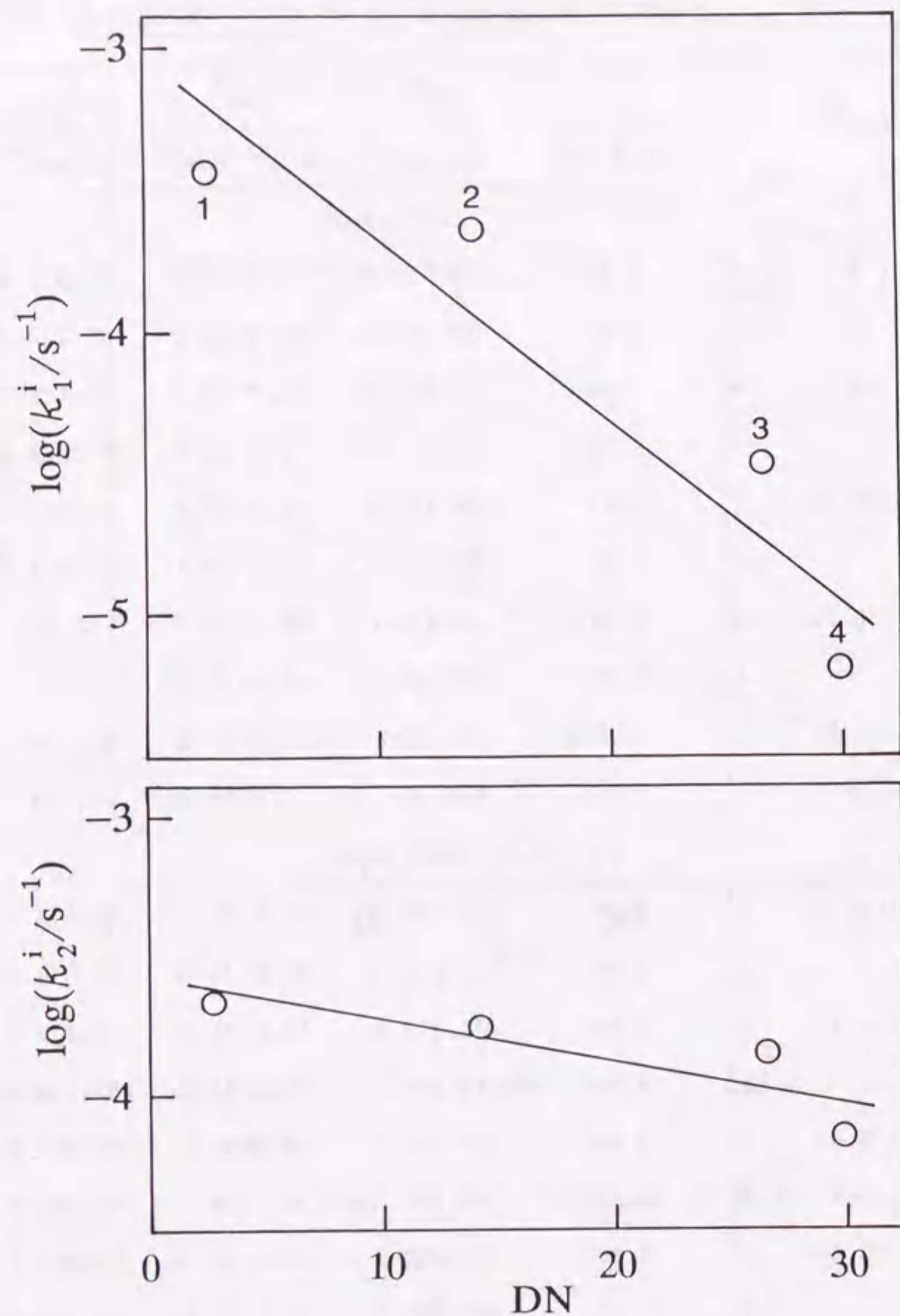
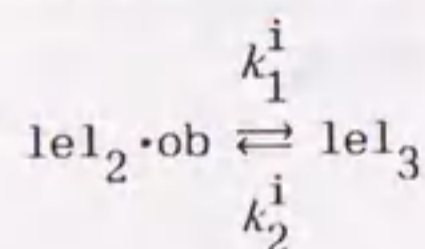


図5-17 $[\text{Cr}(4,4'-(\text{EtO})_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の異性化速度定数 (k_1^i , k_2^i , 35.0°C) と、溶媒のドナー数 (DN) との関係. 1 : NM, 2 : AN, 3 : DMF, 4 : DMSO.



ここで, $\text{lel}_2 \cdot \text{ob} \cdots \text{D}$ は隙間にドナー性の溶媒分子 (D) が入り込んでいる $\text{lel}_2 \cdot \text{ob}$ 構造, pl は遷移状態での平面構造の $4,4' \text{-X}_2\text{bpdo}$ キレート環である. 分子モデルを用いて考察すると, 遷移状態の $\text{lel}_2 \cdot \text{pl}$ 構造は基底状態の $\text{lel}_2 \cdot \text{ob}$ 構造と形が似ており, 平面構造のキレート環と lel 型のキレート環の間にも広い隙間が見られる. このことから, ドナー性の溶媒分子は遷移状態の $\text{lel}_2 \cdot \text{pl}$ 構造の隙間にも入り込んでいるように見える. すでに述べたように, lel_3 構造には溶媒分子が入り込めるような隙間は見られないが, ドナー性の溶媒分子は lel_3 構造の回りに溶媒和しているであろう. 提案した反応機構では, このような溶媒和をしている lel_3 構造を $\text{lel}_3 \cdots \text{D}$ で示した.

$4,4'-(\text{MeO})_2\text{bpdo}$ 錯体と $4,4'-(\text{EtO})_2\text{bpdo}$ 錯体の異性化反応の活性化パラメータを, 各溶媒中での k_1^i と k_2^i からそれぞれ算出した (表5-11). 図5-18及び図5-19に, 溶媒のドナー数と $4,4'-(\text{EtO})_2\text{bpdo}$ 錯体の活性化エンタルピーとエントロピーの値との関係をそれぞれプロットした. 正反応と逆反応の活性化エンタルピーは同じ値を示し, 溶媒のDNにほぼ比例して増加している (図5-18). 前述のように, lel_3 構造には溶媒分子が入り込めるような隙間は見られない. 基底状態の lel_3 構造から遷移状態に移行する時 (逆反応) の活性化エンタルピーは, キレート環がスキュー構造から平面構造に変化するために要するエネルギーに相当しているように思われる. 基底状態で lel_3 構造の錯イオンの回りに溶媒が強く溶媒和すれば, このようなキレート環の構造の変化に要するエネルギーは増加するであろう. すなわち, 溶媒のドナー性が増すにつれて, 逆反応の活性化エンタルピーは増加すると思われる. 遷移状態の $\text{lel}_2 \cdot \text{pl}$ 構造の隙間には, エネルギーをほとんど必要とせず速やかに溶媒分子が入り込むであろう. 一方, 基底状態の $\text{lel}_2 \cdot \text{ob}$ 構造は, 隙間に溶媒分子が入り込んでおり, 溶媒のドナー性が大きいほど安定化されている. このように安定化された $\text{lel}_2 \cdot \text{ob}$ 構造は, 遷移状態の $\text{lel}_2 \cdot \text{pl}$ 構造に移行しにくいように見える. しかし, $\text{lel}_2 \cdot \text{pl}$ 構造にも広い隙間があり, 基底状態で $\text{lel}_2 \cdot \text{ob}$ 構造の隙間に入り込んでいた溶媒分子は, 遷移状態に移行する過程でほとんど追い出されないように思われる. すでに隙間に入り込んでいた溶媒分子は, 遷移状態の $\text{lel}_2 \cdot \text{pl}$ 構造も同様に安定化しているものと思われる. 正反応の基底状態も遷移状態も, 同じ溶媒中では同じ程度に安定化されているであろう. 分子モデルで考察すると, このように隙間に侵入している溶媒分子は, $\text{lel}_2 \cdot \text{ob}$ 構造から $\text{lel}_2 \cdot \text{pl}$ 構造への変化を妨害していないように見えた.

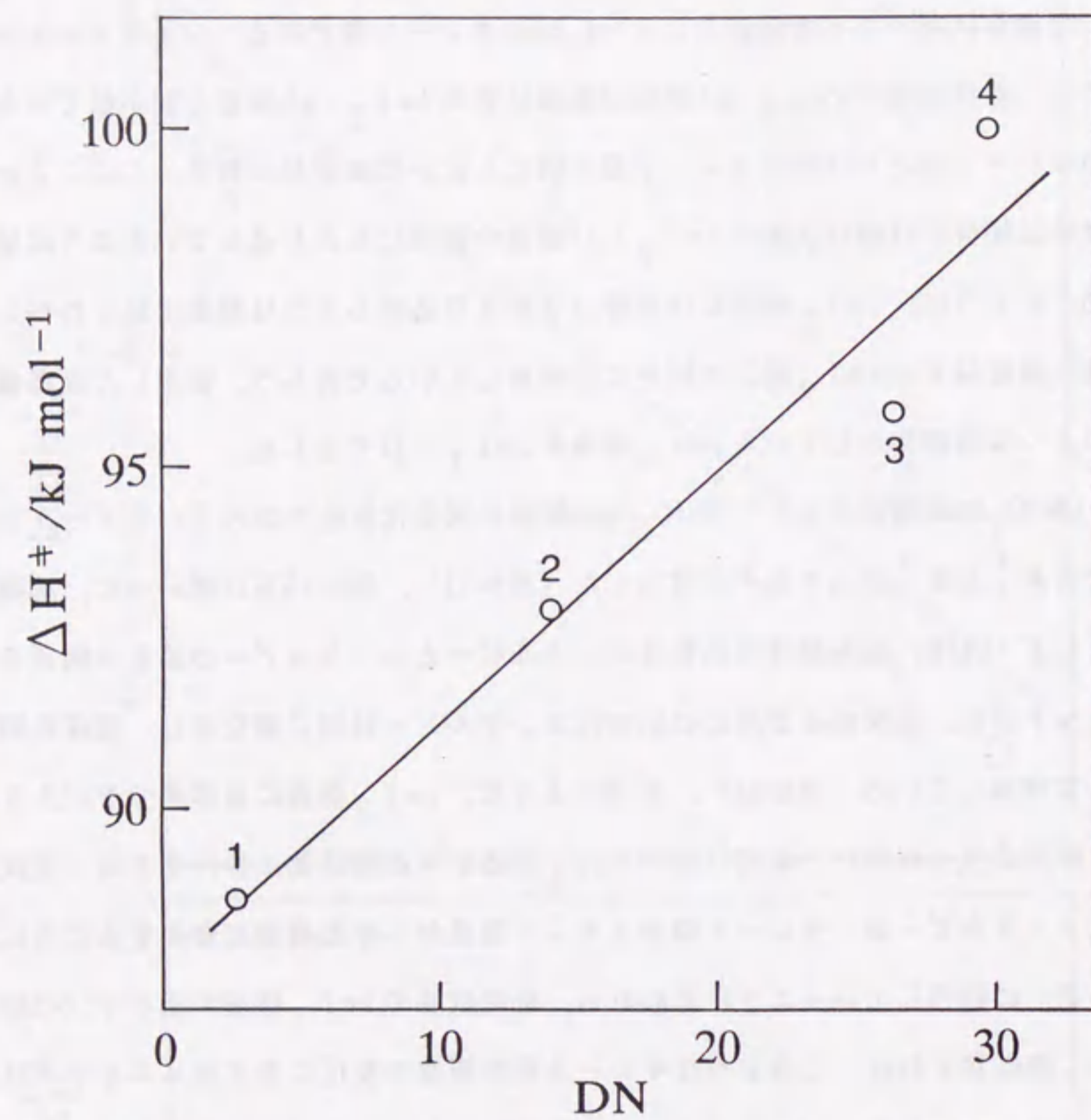


図5-18 $[\text{Cr}(4,4'-(\text{EtO})_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の異性化の活性化エンタルピーと溶媒のドナー数(DN)との関係. 1:NM, 2:AN, 3:DMF, 4:DMSO.

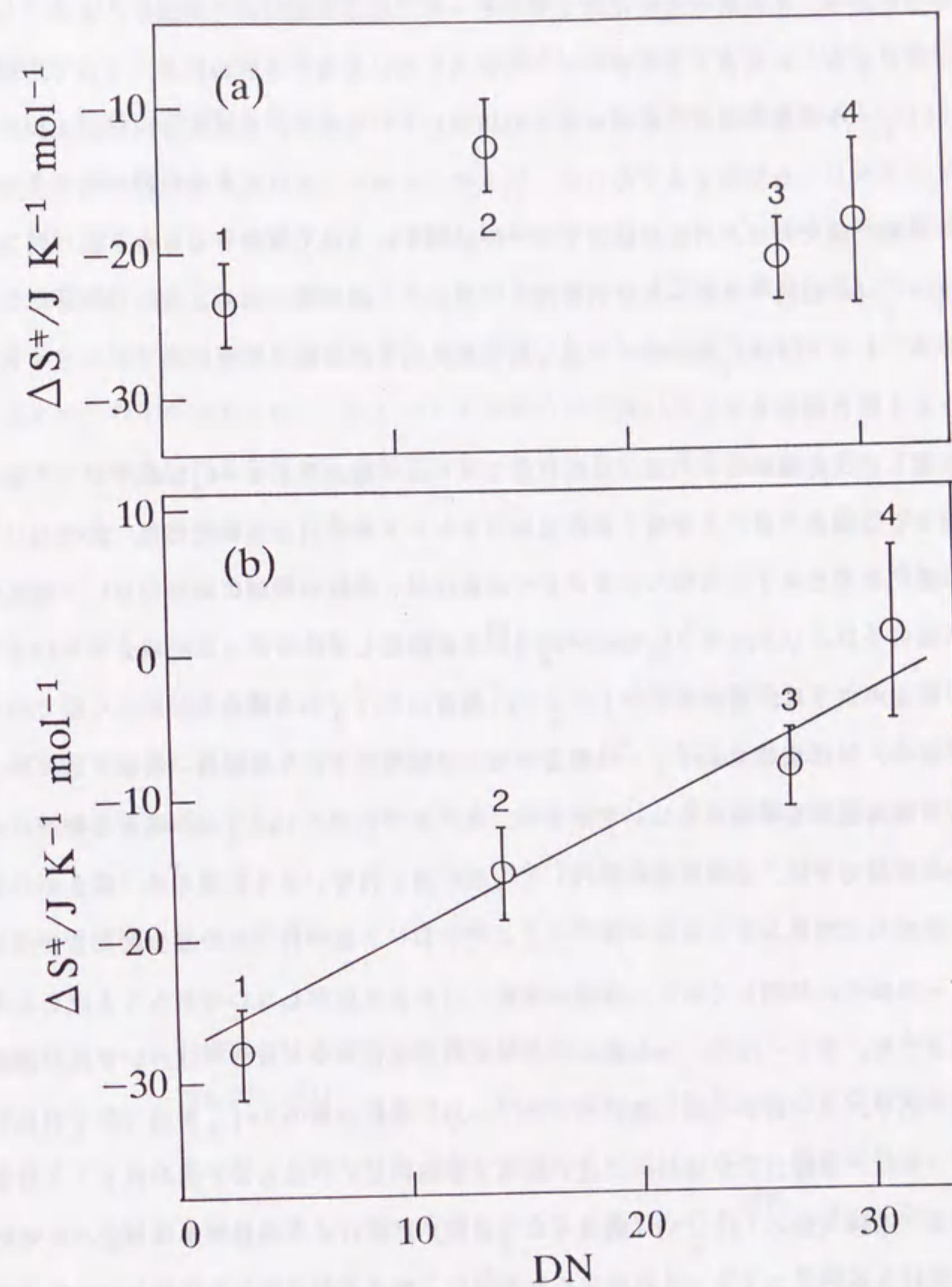


図5-19 $[\text{Cr}(4,4'-(\text{EtO})_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の異性化の正反応(a)と逆反応(b)の活性化エントロピーと溶媒のドナー数(DN)との関係(⊖で誤差の範囲を示した)
1:NM, 2:AN, 3:DMF, 4:DMSO.
 $\text{lel}_2 \cdot \text{ob} \rightleftharpoons \text{lel}_3$

これらのことから、正反応の活性化エンタルピーも、前述の逆反応と同様に、キレート環の構造が変化するために要するエネルギーに相当しているものと思われる。そして、基底状態の $1e1_2 \cdot ob$ 構造の回りに溶媒が強く溶媒和しているほど、逆反応と同様に正反応の活性化エンタルピーも増加するであろう。以上のことから、正反応と逆反応の活性化エンタルピーは似た値であり、共に溶媒のドナー性が増すにつれて増加するものと思われる。 $4,4'-(EtO)_2$ bpdo 錯体で求められた活性化エンタルピーは、図5-18のようにこの考察を支持している。 $4,4'-(MeO)_2$ bpdo 錯体で得られた正反応と逆反応の活性化エンタルピーも、図5-18とよく似た関係を示していた。

先に提案した反応機構によれば、基底状態でスキュー構造の $4,4'-X_2$ bpdo キレート環は遷移状態で平面構造 (pl) となる。この過程でキレート環の自由度は失われ、負のエントロピーの変化をもたらす。このエントロピーの変化は、溶媒の種類に依存しない。基底状態での溶媒分子は、 $[Cr(4,4'-X_2bpdo)_3]^{3+}$ に溶媒和して秩序だった配列をしているであろう。前述のように、遷移状態の $1e1_2 \cdot pl$ 構造は $1e1_2 \cdot ob$ 構造と形がよく似ている。このことから、基底状態で $1e1_2 \cdot ob$ 構造の回りに配列していた溶媒は、遷移状態に移行しても大きな再配列を必要としないであろう。先に述べたが、 $1e1_2 \cdot ob$ 構造の隙間に侵入していた溶媒分子は、遷移状態に移行しても追い出されないように見えた。以上のことから、正反応の活性化エントロピーは、主としてキレート環の自由度の減少による負のエントロピーの変化に起因しており、溶媒の種類にはあまり依存しないであろうと思われる。図5-19のように、 $4,4'-(EtO)_2$ bpdo 錯体の正反応の活性化エントロピーは、いずれの溶媒中でも負であり、互いによく似た値であった。一方、基底状態の $1e1_3$ 構造 (D_3 対称) の錯イオンには、溶媒分子が球対称に近い配列で溶媒和しているものと思われる。このような配列は、遷移状態の $1e1_2 \cdot pl$ 構造 (C_2 対称) に移行する過程でかなり乱されるであろう。これは正のエントロピーの変化をもたらす。錯イオンに強く溶媒和しているドナー性の大きい溶媒ほど、このようなエントロピーの変化は増大するであろう。キレート環の自由度の減少による負のエントロピーの変化は、逆反応にも寄与している。逆反応の活性化エントロピーには、このような正と負のエントロピーの変化が主に関与しており、溶媒のドナー性に依存しているであろう。 $4,4'-(EtO)_2$ bpdo 錯体の逆反応で得られた活性化エントロピーは、図5-19のように溶媒のドナー性が増すにつれて負から正の値に変化して

いた。 $4,4'-(MeO)_2$ bpdo 錯体で求められた正逆反応の活性化エントロピーも、図5-19と同様の関係を示していた。以上のように、 $4,4'-(MeO)_2$ bpdo 錯体と $4,4'-(EtO)_2$ bpdo 錯体で得られた正反応と逆反応の活性化パラメータは、提案した異性化の機構 (式5.2) を支持しているように思われる。

先に図5-11で示したように、 $4,4'-(EtO)_2$ bpdo 錯体あるいは $4,4'-(MeO)_2$ bpdo 錯体の正反応の速度定数 (k_1) は、溶媒のドナー数が増すにつれて急激に減少していた。一方、溶媒のドナー数が増すにつれて逆反応の速度定数 (k_{-1}) も減少していたが、その変化は k_1 と比べてわずかであった。これについて前述の活性化パラメータから考察すると、溶媒のドナー性の違いによる正反応の速度定数、すなわち活性化自由エネルギー (ΔG^\ddagger , 表5-11) の違いは、活性化エンタルピー (ΔH^\ddagger) に強く依存しており、活性化エントロピー (ΔS^\ddagger) にはあまり依存していない。このことから、溶媒のドナー性の増加につれて正反応が遅くなっていたことは、キレート環が反転しにくくなっていることによるものと思われる。一方、逆反応の ΔG^\ddagger は、 ΔH^\ddagger と ΔS^\ddagger の両者に依存している。逆反応でも、正反応と同様に溶媒のドナー性の増加につれて ΔH^\ddagger は増加し、キレート環は反転しにくくなっている。しかし、ドナー性が大きい溶媒中では、遷移状態に移る過程での溶媒の乱れによる ΔS^\ddagger の増大が、 ΔH^\ddagger による ΔG^\ddagger の増加を抑制している。このようにして逆反応の速度定数は、溶媒のドナー性が増しても急激な減少を示さなかったものと思われる。

溶媒のドナー性が錯体の反応速度に影響を及ぼすことは、これまでにいくつかの研究でも述べられていた^{254, 255, 257}。例えば、 $[Ge(acac)_3]^+$ は配位結合の切断を伴う分子内機構でラセミ化するが、ドナー性の大きい溶媒中ほど速い。ドナー性の溶媒は、 $Ge(III)$ と $acac^-$ との結合を切れやすくしているのであろうと述べられた²⁷⁷。 $[Fe(phen)_3]^{2+}$ は分子内 twist 機構でラセミ化する。この錯体のラセミ化も、ドナー性が大きい溶媒中ほど速い^{267, 271}。すでに述べたように、この錯体のキレート環同士が形成する隙間には溶媒分子が入り込むが、遷移状態 (三角柱構造) では隙間が広げられて溶媒分子が入り込みやすくなり、ドナー性が大きい溶媒ほど遷移状態を安定化しているのではないかと述べられた^{267, 271}。このように、これら従来の錯体の反応は、溶媒のドナー性が増すにつれて速くなっていた。一方、非プロトン性溶媒中の $[Cr(4,4'-X_2bpdo)_3]^{3+}$ の異性化はドナ

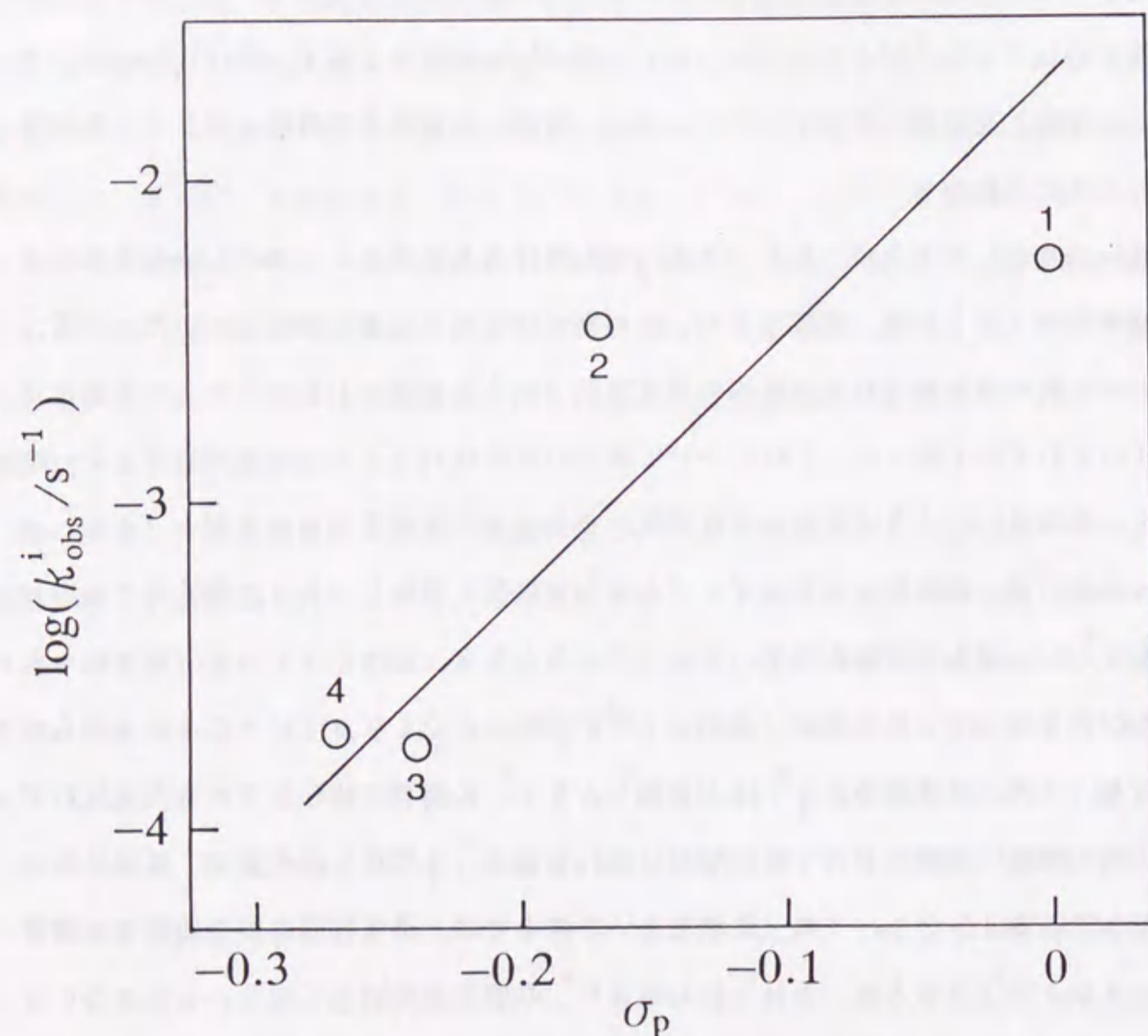


図5-20 $[\text{Cr}(4,4'\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ のDMF中での異性化速度定数 (k_{obs}^i , 35.0°C) と、置換基(X)の置換基定数 (σ_p)との関係

1 : bpdo, 2 : 4,4'-Me₂bpdo, 3 : 4,4'-(EtO)₂bpdo, 4 : 4,4'-(MeO)₂bpdo

一性が大きい溶媒中ほど遅くなっており、反応機構に対する溶媒の寄与が従来の錯体の反応とは異なっていることを示している。

いずれの非プロトン性溶媒中でも、 $[\text{Cr}(4,4'\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の異性化速度は置換基(X)の種類によってかなり異なっている。図5-20に、DMF中での k_{obs}^i と置換基(X)の置換基定数 (σ_p)との関係をプロットした。DMF中での異性化は、置換基(X)の電子供与性が増すと遅くなる傾向を示している。このような置換基(X)と異性化速度との関係は、4章1節で述べた水溶液中での $[\text{Cr}(4,4'\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の異性化とよく似ている。その他の非プロトン性溶媒中でも、同様の傾向が見られた。4章1節で述べたように、電子供与性の置換基(X)は、非プロトン性溶媒中でも4,4'-X₂bpdoキレート環の配座を反転 ($\delta \rightarrow \lambda$) しにくくしているのであろう。

第6章 総括

本論文では、2,2'-ビピリジン N,N'-ジオキソド (bpdo) とその類似化合物を配位子とする金属錯体の合成、立体化学、配座ジアステレオ異性体間での異性化反応、及びラセミ化反応について述べた。第1章では、bpdo錯体に関するこれまでの研究の概略と、本研究の目的を述べた。第2章ではbpdoとその3,3'-ジメチル誘導体のトリス錯体について、第3章ではbpdoまたはその3,3'-ジメチル誘導体を含む種々の混合配位子錯体について、合成と性質を述べた。第4章では、bpdo錯体の異性化とラセミ化反応に及ぼす置換基の電子的效果を述べた。第5章では、トリス(bpdo)錯体とその類似錯体の異性化反応に及ぼす溶媒効果を述べた。この章では、本研究で得られた主な結果を要約する。

これまでも数多くのbpdo錯体が知られていたが、それらの溶液中での性質はほとんど報告されていなかった。本研究ではまず、既知の錯体である第1遷移金属のトリス(bpdo)錯体の、種々の溶媒中での安定性を調べた。その結果、クロム(III)錯体は安定であったが、その他の金属のトリス錯体はいずれもbpdoが容易に解離した。この知見から、本研究では中心金属として主にクロム(III)イオンを用い、bpdoを含む種々の錯体を新たに合成して性質や立体化学を調べることにした。これまでの研究で、bpdoは C_2-C_2 結合(ピボット結合)回りでねじれた構造の7員キレート環を形成することが知られていた。そして、bpdoキレート環には1対の不斉なスキュー配座(δ , λ)が存在し、この配座によってbpdo錯体には配座ジアステレオ異性体が可能と推測されていた。しかし、このような異性体の存在はこれまで確認されていなかった。従来の研究では、錯体中のbpdoキレート環の配座はきわめて反転($\delta \rightleftharpoons \lambda$)しにくいと予測されていた。

初めに、 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ と $[\text{Cr}(3,3\text{-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の性質と立体化学を比較した。3,3'- Me_2 bpdoは、本研究で新たに得られた配位子である。両錯体には、それぞれ4種の配座ジアステレオ異性体が可能である。しかし、 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ では異性体が分離されなかった。この錯体の過塩素酸塩または硝酸塩を水に溶かすと、吸収スペクトルが速やかに変化した。この変化は、結晶中には $1e1_2 \cdot ob$ 構造の錯体が多く含まれており、水溶液中では $1e1_2 \cdot ob$ から $1e1_3$ 構造に異性化していることを示した。後に、この異性化は可逆的であることが明らかになった。また、bpdo錯体は水溶液中で徐々にラセミ化した。一

方、 $[\text{Cr}(3,3\text{-Me}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ では3種の異性体が得られた。この配位子は N-O 結合とメチル基との立体障害によってピボット結合回りでの分子内回転ができず、Cr(III)錯体を用いて1対の対掌体に分割された。これらの結果から、従来の予測に反し、bpdoキレート環のスキュー配座は容易に反転できることが明らかになった。 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ の吸収スペクトルの変化から、bpdoキレート環の配座の反転速度が求められた。

bpdoまたは 3,3'- Me_2 bpdoを含む、Cr(III)とCo(III)の種々の混合配位子錯体を新たに合成した。これまでの研究では、Co(III)のbpdo錯体は非常に生成しにくいと述べられていた。しかし本研究で、いくつかの混合配位子錯体が初めて得られた。混合配位子錯体にはそれぞれ配座ジアステレオ異性体が可能であるが、本研究で得られたbpdo錯体では異性体の生成に顕著な選択性が見られた。例えば $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ では $1e1$ 異性体が、 $[\text{Cr}(\text{phen})_2(\text{bpdo})]^{3+}$ では ob 異性体が特異的に生成した。このような選択性は、bpdoキレート環のスキュー配座が錯体中の立体的な環境に影響されやすいことを示した。このような立体化学を考察する上で、配座が固定されている 3,3'- Me_2 bpdo錯体は有用であった。

$[\text{Cr}(\text{L})(\text{bpdo})_2]^{n+}$ ($\text{L} = \text{acac}^-$, ox^{2-} , mal^-) の過塩素酸塩を水に溶かすと、それぞれ吸収スペクトルが変化した。これらの変化は、結晶中と水溶液中ではいずれの錯体も分子構造が異なっており、水溶液中でbpdoキレート環の配座が反転して $1e1_2$ から $1e1 \cdot ob$ 構造にそれぞれ異性化していることを示した。それぞれの吸収スペクトルの変化から、これらビス(bpdo)錯体の水溶液中での異性化速度、すなわちbpdoキレート環のスキュー配座の反転速度が求められた。また、水溶液中での $[\text{Co}(\text{tren})(\text{bpdo})]^{3+}$ のラセミ化速度からも、bpdoキレート環の配座の反転速度が求められた。これらの錯体と前述の $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ は、いずれも似た速度で配座が反転していた。しかし、 ox 錯体はその他の錯体よりもやや速く配座が反転し、立体的な混み合いが小さいためであろうと思われた。

bpdoの4,4'位を置換した $[\text{Cr}(4,4\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ ($\text{X} = \text{Me}$, EtO , MeO) を新たに合成した。 $[\text{Cr}(\text{bpdo})_3]^{3+}$ と同様に、いずれの錯体も水溶液中で異性化($1e1_3 \rightleftharpoons 1e1_2 \cdot ob$)していた。4,4'- $(\text{MeO})_2$ bpdo錯体と4,4'- $(\text{EtO})_2$ bpdo錯体は異性化が遅く、低温のカラムクロマトを用いて $1e1_3$ と $1e1_2 \cdot ob$ 異性体がそれぞれ単離された。しかし常温の水溶液中では両異性体とも同じ速度で吸収スペクトルが変化し、平衡に達するとスペクトルは一致した。このことから、この異性化は可逆的であることが明らかになった。これら一連の

$[\text{Cr}(4,4\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の異性化, すなわち $4,4\text{-X}_2\text{bpdo}$ キレート環の配座の反転は, 置換基(X)の電子供与性が増すにつれて急激に遅くなる傾向を示した. また, 平衡状態の水溶液中では, 置換基(X)の電子供与性の強さに比例して錯体の第I吸収帯の極大位置が高エネルギー側にシフトした. これらの結果は, $4,4\text{-X}_2\text{bpdo}$ とCr(III)との配位結合が, 置換基(X)の電子供与性によって強められていることを示した.

新たに合成された一連の $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ (X = CH_3 , Cl, Br, NO_2)も, 水溶液中で可逆的に異性化($1e1_2 \rightleftharpoons 1e1_2 \cdot ob$)し, 吸収スペクトルが変化した. これらの錯体では, acacの3位の置換基(X)の電子吸引性の強さにほぼ比例してbpdoキレート環の反転が遅くなった. また, 置換基(X)の電子吸引性の増加に比例して錯体の第I吸収帯の分裂幅が縮小した. これらの結果から, $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ のbpdoとCr(III)との配位結合は, Xacacの置換基(X)の電子吸引性によって強められていることが示唆された.

一連の $[\text{Cr}(4,4\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ (X = H, Me, EtO, MeO)は, 種々の非プロトン性溶媒中でも可逆的に異性化($1e1_3 \rightleftharpoons 1e1_2 \cdot ob$)した. 平衡状態での異性体分布は溶媒の種類によって異なっており, $4,4\text{-(MeO)}_2\text{bpdo}$ と $4,4\text{-(EtO)}_2\text{bpdo}$ 錯体で求められた平衡定数から, ドナー性が強い溶媒ほど $1e1_2 \cdot ob$ 構造を安定化していることが示された. 分子モデルを用いた考察では, $1e1_2 \cdot ob$ 構造のキレート環同士の間広い空間が見られ, ドナー性の溶媒分子はこの空間に入り込んで $1e1_2 \cdot ob$ 構造を安定化しているものと思われた. 一方, $1e1_3$ 構造には溶媒分子が入り込めるような空間は見られなかった. いずれの錯体も, 溶媒のドナー性が増すにつれて異性化が遅くなった. このことから, 非プロトン性溶媒中での $[\text{Cr}(4,4\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ の異性化反応機構を, 溶媒のドナー性に着目して提案した. この機構は, 溶媒のドナー性と, $4,4\text{-(MeO)}_2\text{bpdo}$ 錯体や $4,4\text{-(EtO)}_2\text{bpdo}$ 錯体で求められた異性化の正逆反応の各速度定数と活性化パラメータとの関係から支持された. 非プロトン性溶媒中での異性化速度に対しても, これら錯体の置換基(X)は水溶液中と同様の電子的効果を及ぼしていた.

以上のように, bpdoキレート環のスキュー配座の反転速度は, 立体的効果, 置換基の電子的効果, 及び溶媒効果の影響を受けていた. 一般に, エチレンジアミンのようなキレート環のスキュー(あるいはゴーシュ)配座は溶液中できわめて速く反転し, 速度論的な研究は非常に難しいことが知られている. これまでは, ごくわずかな錯体のキレート環の反

転速度がNMRスペクトルを用いて研究されていただけであり, その速度に及ぼす効果はほとんど知られていなかった.

光学活性なbpdo錯体はこれまで知られていなかった. 一方, 本研究で合成したbpdo錯体とその類似錯体はいずれも光学分割された. これら錯体の円二色性(CD)スペクトルは, 立体化学や反応性を調べる上できわめて有用であった. 錯体の絶対配置をCDスペクトルから帰属した. bpdoやその類似配位子のキレート環は, Cr(III)やCo(III)錯体の第I吸収帯領域のCDにきわめて強い隣接効果を及ぼしていた. これまでに, 5, 6員キレート環を含むCr(III)やCo(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ていた. 一方, 7員キレート環を形成するbpdoやその類似配位子を含む本研究の錯体には, この経験則は適用できなかった. このことは, トリス(テトラメチレンジアミン)錯体など, 他の7員キレート配位子の錯体でもすでに指摘されていた. しかし, 7員キレート環を含む錯体の合成は一般に困難であり, わずかな錯体が知られていただけであった. 本研究によって, 7員キレート環を含む錯体の絶対配置とCDとの関係が, さらに明らかになった.

bpdo錯体とその類似錯体のラセミ化についても立体化学的, 速度論的に調べた. その結果, キレート環の配座が反転して異性化した錯体はいずれも水溶液中でラセミ化した. 配座が反転しなかった錯体のラセミ化は見られなかった. このことから, bpdoやその類似配位子を含む錯体がラセミ化するためには, bpdo(または類似配位子)のキレート環の配座が反転する必要があるように思われた. 水溶液中でのこれら錯体のラセミ化は, いずれも分子内twist機構と思われた. ラセミ化速度も, 錯体の立体的な環境や置換基の電子的効果に影響されていた. これら効果のほとんどは異性化速度との関係とよく似ていたが, $[\text{Cr}(\text{Xacac})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ では置換基(X)の電子吸引性が増すと異性化は遅くなり, 一方ラセミ化は速くなった. いずれの $[\text{Cr}(4,4\text{-X}_2\text{bpdo})_3]^{3+}$ も水溶液中でラセミ化し, 置換基(X)の電子供与性が増すとラセミ化は遅くなった. しかし, 理由は明らかではないが, 非プロトン性溶媒中ではいずれもラセミ化しなかった.

以上のように, 本研究ではbpdo錯体の性質や立体化学を系統的に調べ, 種々の新たな知見が得られた. 従来の研究では第1遷移金属以外にも多くの金属のbpdo錯体が知られており, 本研究の結果を基にそれら錯体の性質を調べることによって, さらに興味深い知見が得られるものと期待される.

引用文献

- 1) J. Haginiwa, *J. Pharm. Soc. Jpn.*, 75, 731 (1955).
- 2) I. Murase, *Nippon Kagaku Zasshi*, 77, 682 (1956).
- 3) R. S. Nyholm and A. Turco, *J. Chem. Soc.*, 1962, 1121.
- 4) P. G. Simpson, A. Vinciguerra, and J. V. Quagliano, *Inorg. Chem.*, 2, 282 (1963).
- 5) A. Vinciguerra, P. G. Simpson, Y. Kakiuti, and J. V. Quagliano, *Inorg. Chem.*, 2, 286 (1963).
- 6) A. R. Al-Karaghoul, R. O. Day, and J. S. Wood, *Inorg. Chem.*, 17, 3702 (1978).
- 7) N. W. Alcock and M. M. Roberts, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 43, 476 (1987).
- 8) N. M. Karayannis, L. L. Pytlewski, and C. M. Mikulski, *Coord. Chem. Rev.*, 11, 93 (1973).
- 9) N. M. Karayannis, A. N. Speca, D. E. Chasan, and L. L. Pytlewski, *Coord. Chem. Rev.*, 20, 37 (1976).
- 10) R. G. Garvey, J. H. Nelson, and R. O. Ragsdale, *Coord. Chem. Rev.*, 3, 375 (1968).
- 11) M. Orchin and P. J. Schmidt, *Coord. Chem. Rev.*, 3, 345 (1968).
- 12) E. Ochiai, *J. Org. Chem.*, 18, 534 (1953).
- 13) For example: E. Ochiai, "Aromatic Amine Oxides," Elsevier, Amsterdam (1967); A. R. Katritzky and J. M. Lagowski, "Heterocyclic N-oxides," Methuen, London (1971); R. M. Acheson, "An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds," 3rd ed., John Wiley & Sons, New York (1976).
- 14) J. C. Craig and K. K. Purushothaman, *J. Org. Chem.*, 35, 1721 (1970).
- 15) Hamana, *Yakugaku Zasshi*, 71, 263 (1951); 75, 121, 123, 127, 130, 135 (1955); F. A. Daniher and B. E. Hackley, *J. Org. Chem.*, 31, 4267 (1966).
- 16) F. H. Case, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 2574 (1946).
- 17) J. Haginiwa *J. Pharm. Soc. Jpn.*, 75, 733 (1955).
- 18) G. Maerker and F. H. Case, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2745 (1958).
- 19) R. A. Jones, B. D. Roney, W. H. F. Sasse, and K. O. Wade, *J. Chem. Soc., (B)*, 1967, 106.
- 20) D. Wenkert and R. B. Woodward, *J. Org. Chem.*, 48, 283 (1983).
- 21) E. P. Linton, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1945 (1940).
- 22) A. R. Katritzky, E. W. Randall, and L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1957, 1796; A. N. Sharpe and S. Walker, *ibid.*, 1961, 4522.
- 23) H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3527 (1954); 77, 4445 (1955); H. H. Jaffé and G. O. Doak, *ibid.*, 77, 4441 (1955).
- 24) H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 4448 (1955).
- 25) G. Tsoucaris, *Acta Crystallogr.*, 14, 914 (1961).
- 26) A. Caron, G. Palenik, E. Goldish, and J. Donohue, *Acta Crystallogr.*, 17, 102 (1964).
- 27) W. D. Horrocks, Jr., D. H. Templeton, and A. Zarkin, *Inorg. Chem.*, 7, 1552 (1968).
- 28) D. Ulku, B. P. Huddle, and J. C. Morrow, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 27, 432 (1971).

- 29) C. A. Fantin, L. B. Zinner, G. Vicentini, C. Rodellas, and L. Niinisto, *Acta Chem. Scand.*, A41, 259 (1987).
- 30) J. F. Chiang, *J. Chem. Phys.*, 61, 1280 (1974).
- 31) G. O. Sørensen, A. Tang-Pedersen, and E. J. Pedersen, *J. Mol. Struct.*, 101, 263 (1983).
- 32) F. W. Cagle, *Acta Crystallogr.*, 1, 158 (1948).
- 33) L. I. Merritt, Jr. and E. D. Schroeder, *Acta Crystallogr.*, 9, 801 (1956).
- 34) F. Fowweather and A. Hargreaves, *Acta Crystallogr.*, 3, 81 (1950).
- 35) O. Bastiansen and L. Smedvik, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1593 (1954).
- 36) J. Meisenheimer, *Ber.*, 59, 1848 (1926).
- 37) Y. Namba, T. Oda, H. Ito, and T. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 33, 1618 (1960).
- 38) J. F. Voza, *J. Org. Chem.*, 27, 3856 (1962).
- 39) E. L. Eichhorn, *Acta Crystallogr.*, 9, 787 (1956).
- 40) R. A. Abramovitch and J. B. Davis, *J. Chem. Soc.*, (B), 1966, 1137.
- 41) L. Stefaniak and A. Grabowska, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 22, 267 (1974).
- 42) M. Szafran, *Spectrochim. Acta*, 19, 2132 (1963).
- 43) P. Baumgarten and H. Erbe, *Ber.*, 71, 2603 (1938).
- 44) H. Tanida, *Yakugaku Zasshi*, 78, 608 (1958); N. Kulevsky and L. Sveum, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 2111 (1965).
- 45) J. V. Quagliano, J. Fujita, G. Franz, D. J. Phillips, J. A. Walmsley, and S. Y. Tyree, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3770 (1961).

- 46) R. L. Carlin, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3773 (1961).
- 47) K. Issleib and A. Kreibich, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 313, 338 (1961).
- 48) L. Garcia and M. Orchin, *J. Chem. Soc.*, 1961, 2254.
- 49) Y. Muto and H. B. Jonassen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 39, 58 (1966).
- 50) C. Rodellas, G. Vicentini, and L. B. Zinner, *Acta Chem. Scand.*, A41, 294 (1987).
- 51) A. R. Al-Karaghoulis and J. S. Wood, *Inorg. Chem.*, 18, 1177 (1979).
- 52) A. Seminara and E. Rizzarelli, *Inorg. Chim. Acta*, 40, 249 (1980).
- 53) A. Musumeci, R. P. Bonomo, V. Cucinotta, and A. Seminara, *Inorg. Chim. Acta*, 59, 133 (1982).
- 54) A. Seminara and A. Musumeci, *Inorg. Chim. Acta*, 95, 291 (1984).
- 55) R. L. Carlin and M. J. Baker, *J. Chem. Soc.*, 1964, 5008.
- 56) P. G. Tsoucaris, 14, 909 (1961).
- 57) S. K. Madan and W. E. Bull, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 2211 (1964).
- 58) I. Bertini, D. Gatteschi, and L. J. Wilson, *Inorg. Chim. Acta*, 4, 629 (1970).
- 59) 上野景平編, "キレート化学", (1), 南江堂 (1976).
- 60) For example: V. Imhof and R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, 4, 427 (1965).
- 61) F. A. Cotton and R. Francis, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2986 (1960); F. A. Cotton, R. Francis, and W. D. Horrocks, Jr., *J. Phys. Chem.*, 64, 1534 (1960); W. D. Horrocks, Jr. and

- F. A. Cotton, *Spectrochim. Acta*, 17, 134 (1961).
- 62) D. W. Meek, R. S. Drago, and T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, 1, 285 (1962).
- 63) W. F. Currier and J. H. Weber, *Inorg. Chem.*, 6, 1539 (1967).
- 64) C. V. Berney and J. H. Weber, *Inorg. Chem.*, 7, 283 (1968).
- 65) S. Kida, J. V. Quagliano, J. A. Walmsley, and S. Y. Tyree, *Spectrochim. Acta*, 19, 189 (1963); Y. Kakiuti, S. Kida, and J. V. Quagliano, *ibid.*, 19, 201 (1963).
- 66) D. W. Herlocker, R. S. Drago, and V. Imhof-Meek, *Inorg. Chem.*, 5, 2009 (1966).
- 67) D. M. Mehs and S. K. Madan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 3017 (1968); W. V. Miller and S. K. Madan, *ibid.*, 32, 3710 (1970); S. K. Madan and K-S. Chan, *ibid.*, 39, 1007 (1977).
- 68) K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1970).
- 69) K. Nakamoto and A. E. Martell, *J. Chem. Phys.*, 32, 588 (1960).
- 70) K. Nakamoto, P. J. McCarthy, A. Ruby, and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1066 (1961).
- 71) K. Nakamoto, P. J. McCarthy, and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1272 (1961).
- 72) H. Irving and R. J. P. Williams, *Nature*, 162, 746 (1948); *J. Chem. Soc.*, 1953, 3192.
- 73) H. Ogino, *J. Coord. Chem.*, 15, 187 (1987).
- 74) W. Byers, B. F-C. Chou, A. B. P. Lever, and R. V. Parish, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 1329 (1969).

- 75) M. Ito and N. Hata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 28, 260 (1955); N. Hata and I. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, 36, 2072 (1962).
- 76) H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 4451 (1955).
- 77) H. H. Jaffé and M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy," 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1964).
- 78) R. Whyman, W. E. Hatfield, and J. S. Paschal, *Inorg. Chim. Acta*, 1, 113 (1967).
- 79) C. J. O'Connor, E. Sinn, and R. L. Carlin, *Inorg. Chem.*, 16, 3314 (1977).
- 80) D. Taylor, *Aust. J. Chem.*, 31, 713 (1978).
- 81) J. S. Wood, E. de Boer, and C. P. Keijzers, *Inorg. Chem.*, 18, 904 (1979); J. S. Wood, C. P. Keijzers, E. de Boer, and A. Buttafava, *ibid.*, 19, 2213 (1980); J. S. Wood, R. O. Day, C. P. Keijzers, E. de Boer, A. E. Yildirim, and A. A. K. Klaassen, *ibid.*, 20, 1982 (1981); C. P. Keijzers, R. K. McMullan, J. S. Wood, G. van Kalkeren, R. Srinivasan, and E. de Boer, *ibid.*, 21, 4275 (1982); J. S. Wood and C. P. Keijzers, *ibid.*, 25, 3532 (1986).
- 82) Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 9, 753, 766 (1954).
- 83) C. J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory," McGraw-Hill, New York (1962); B. N. Figgis, "Introduction to Ligand Fields," John Wiley & Sons, New York (1966).
- 84) D. Sutton, "Electronic Spectra of Transition Metal Complexes," McGraw-Hill, New York (1968).
- 85) F. A. Cotton, "Chemical Applications of Group Theory," 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1971).

- 86) R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **13**, 388 (1938).
- 87) R. S. Drago, D. W. Meek, M. D. Joesten, and L. LaRoche, *Inorg. Chem.*, **2**, 124 (1963).
- 88) G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 2344 (1952).
- 89) S. Bhattacharya, R. Mikherjee, and A. Chakravorty, *Inorg. Chem.*, **25**, 3448 (1986).
- 90) I. S. Ahuja and R. Singh, *Spectrochim. Acta*, **30A**, 2055 (1975).
- 91) E. J. Halbert, C. M. Harris, E. Sinn, and G. J. Sutton *Aust. J. Chem.*, **26**, 43 (1969).
- 92) S. K. Madan and A. M. Donohue, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 1303 (1966).
- 93) S. F. Mason and B. Stewart, *Mol. Phys.*, **55**, 611 (1985); S. F. Mason, *J. Indian Chem.*, **63**, 73 (1986).
- 94) V. G. Kumar Das, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **9**, 155 (1973).
- 95) M. M. Morrison and D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **17**, 338 (1978).
- 96) K. Nakamoto, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1420 (1960).
- 97) G. V. Kireev, V. B. Leontev, Yu. V. Kurbatov, O. S. Otroshchenko, and A. S. Sadykov, *Dokl. Acad. Nauk Uzb. SSR.*, 1977, 42; *Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Khim.*, 1980, 1034.
- 98) S. A. Cotton and J. R. Wasson, *Inorg. Chem.*, (A), 1970, 2105.
- 99) G. M. Woltermann and J. R. Wasson, *Inorg. Chem.*, **12**, 2366 (1973).
- 100) H. L. Schafer, J. C. Morrow, and H. M. Smith, *J. Chem. Phys.*, **42**, 504 (1965).

- 101) R. L. Carlin, J. Roitman, M. Dankleff, and J. O. Edwards, *Inorg. Chem.*, **1**, 182 (1962); D. L. Kepert, D. Taylor, and A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 670.
- 102) A. D. van Ingen Schenau, G. C. Verschoor, and C. Romers, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30**, 1686 (1974).
- 103) T. J. Bergendahl and J. S. Wood, *Inorg. Chem.*, **14**, 338 (1975).
- 104) C. J. Hawkins, "Absolute Configuration of Metal Complexes," John Wiley & Sons, New York (1971).
- 105) IUPAC, "Nomenclature of Inorganic Chemistry," 2nd ed., (Definitive Rules 1970), Butterworths, London (1971); *Inorg. Chem.*, **9**, 1 (1970).
- 106) E. J. Corey and J. C. Bailar Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2620 (1959).
- 107) N. P. Crawford and G. A. Melson, *J. Chem. Soc.*, (A) 1970, 141.
- 108) R. S. Drago, "Physical Methods in Inorganic Chemistry," Chapman and Hall, London (1965); A. E. Martell (ed.), "Coordination Chemistry," Vol.1, Van Nostrand Reinhold, New York (1971).
- 109) L. C. Nathan, J. E. Armstrong, and R. O. Ragsdale, *Inorg. Chim. Acta*, **35**, 293 (1979).
- 110) A. V. Ablov, D. G. Batyr, and M. P. Starysh, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **16**, 368 (1971).
- 111) W. L. Purcell, *Inorg. Chem.*, **28**, 2312 (1989).
- 112) N. S. Bazhenova, Yu. V. Kurbatov, O. S. Otroshchenko, and A. S. Sadykov, *Tr. Samarkand Univ.*, 206, 24 (1972); *C. A.*, **80**, 36956j (1974); N. S. Bazhenova, Yu. V. Kurbatov,

- O. S. Otroshchenko, A. S. Sadykov, and S. Kim, *ibid.*, 206, 226 (1972); C. A., 80, 95678r (1974).
- 113) G. V. Kireev, V. B. Leontev, Yu. V. Kurbatov, O. S. Otroshchenko, and A. S. Sadykov, *Dokl. Akad. Nauk Uzb. SSR.*, 1977, 43.
- 114) G. V. Kireev, A. S. Sadykov, O. S. Otroshchenko, V. B. Leontev, Yu. V. Kurbatov, and F. G. Kamaev, *Tr. Samarkand Univ.*, 206, 39 (1972); C. A., 79, 145840q (1974); G. V. Kireev, O. S. Otroshchenko, V. B. Leontev, Yu. V. Kurbatov, and A. S. Sadykov, *Uzb. Khim. Zh.*, 1978, 57; C. A., 80, 36956j (1974); G. V. Kireev, V. B. Leontev, Yu. V. Kurbatov, O. S. Otroshchenko, and A. S. Sadykov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1977, 55; 1978, 1645.
- 115) V. G. Kumar Das, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1241 (1976); G. M. Bancroft, V. G. Kumar Das, T. M. Sham, and M. G. Clard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1974, 236; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 643; V. G. Kumar Das, N. S. Weng, P. J. Smith, and R. Hill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, 552.
- 116) I. S. Ahuja and R. Singh, *Indian J. Chem.*, 11, 1070 (1973); I. S. Ahuja, R. Singh, and C. P. Rai, *J. Mol. Struct.*, 49, 201 (1978).
- 117) I. S. Ahuja and R. Singh, *Spectrochim. Acta*, 29A, 1879 (1973); I. S. Ahuja, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 15, 93 (1985); I. S. Ahuja, *J. Chem. Eng. Data*, 30, 495 (1985).
- 118) I. S. Ahuja, R. Singh, and C. L. Yadava, *J. Mol. Struct.*, 74, 143 (1981); R. Singh, *Spectrochim. Acta*,

- 38A, 1017 (1982).
- 119) R. Singh, I. S. Ahuja, and C. L. Yadava, *Polyhedron*, 1, 327 (1982).
- 120) R. C. Paul, V. Nagpol, and S. L. Chadha, *Inorg. Chim. Acta*, 6, 335 (1972); R. C. Paul, H. Madan, and S. L. Chadha, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 737 (1974); R. C. Paul, D. K. Airon, and S. L. Chadha, *Indian J. Chem.*, 14A, 51 (1976); R. C. Paul, P. K. Gupta, K. Bindra, and S. L. Chadha, *ibid.*, 14A, 776 (1976); R. C. Paul, P. R. Sharma, and S. L. Chadha, *ibid.*, 15A, 27 (1977).
- 121) T. N. Srivastava, P. C. Srivastava, and N. Bhakru, *J. Indian Chem.*, 55, 434 (1978); T. N. Srivastava, P. C. Srivastava, and T. S. Gaur, *Indian J. Chem.*, 17A, 142 (1979); R. K. Agarwal, A. K. Srivastava, and T. N. Srivastava, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 1366 (1980); J. R. Chopra, A. N. Pande, S. P. Sharma, and R. K. Agarwal, *Croat. Chem. Acta*, 55, 283 (1982); D. K. Dwivedi and T. N. Srivastava, *J. Indian Chem. Soc.*, 62, 244 (1985); T. N. Srivastava, M. A. Siddiqui, and S. K. Srivastava, *Indian J. Chem.*, 27A, 71 (1988).
- 122) H. E. Katz, *J. Org. Chem.*, 50, 2086 (1985).
- 123) B. E. Butler, P. Bass, I. C. Nordin, F. P. Hauck, Jr., and Y. J. L'Italien, *J. Med. Chem.*, 14, 575 (1971).
- 124) *Jpn. Kakai Tokkyo Koho*, JP58,140,004 (1983); C. A., 99, P208131v (1983).
- 125) W. Z. Antkowiak and W. P. Gessner, *Experientia*, 41, 769 (1985).
- 126) G. J. Bourgeois, R. A. Gaudiana, and R. A. Sahatjiam, U.

- S. Patent 4,203,766 (1980); C. A., 93, P177209w (1980).
- 127) 日本化学会編, 化学総説 No.13, "八面体の配位立体化学", 学会出版センター (1976), p150, 荻野博.
- 128) 日本化学会編, 化学総説 No.20, "錯体化学からみた生体系とそのモデル" 学会出版センター (1978).
- 129) 平井英史, 戸嶋直樹編, "高分子錯体触媒", 学会出版センター (1982).
- 130) 日本化学会編, 化学総説 No.13, "八面体の配位立体化学", 学会出版センター (1976), p109, 佐分利正彦, 吉川貞雄; p131, 柴田村治.
- 131) F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry," 5th ed., John Wiley & Sons, New York (1988).
- 132) F. Basolo and R. G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions," 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1967).
- 133) A. E. Martell, ed., "Coordination Chemistry," Vol.2, American Chemical Society (1978).
- 134) J. A. Riddick, W. B. Bunger, and T. K. Sakano, "Organic Solvents," 4th ed., John Wiley & Sons, New York (1986).
- 135) 大瀧仁志, 田中元治, 舟橋重信, "溶液反応の化学", 学会出版センター (1977).
- 136) L. S. Dollimore and R. D. Gillard, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 933.
- 137) A. J. McCaffery, S. F. Mason, and R. E. Ballard, J. Chem. Soc., 1965, 2883.
- 138) K. R. Butler and M. R. Snow, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, 251.
- 139) Y. Murakami and K. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Jpn., 39, 901 (1966).
- 140) C. K. Jørgensen, Acta Chem. Scand., 8, 1495 (1954); P. J. Elving and B. Zemel, J. Am. Chem. Soc., 79, 1281 (1957).
- 141) 日本化学会編, 化学総説 No.13, "八面体の配位立体化学", 学会出版センター

- (1976), p57, 齊藤喜彦, 藤田純之佑.
- 142) 日本化学会編, 化学総説 No.13, "八面体の配位立体化学", 学会出版センター (1976), p83, 新村陽一
- 143) E. L. Eliel and N. L. Allinger (ed.), "Topics in Stereochemistry," Vol. 10, John Wiley & Sons, New York (1978), p95, Y. Saito.
- 144) Y. Saito, K. Nakatsu, M. Shiro, and H. Kuroya, Acta Crystallogr., 8, 729 (1955); Bull. Chem. Soc. Jpn., 30, 795 (1959).
- 145) T. Nomuro, F. Marumo, and Y. Saito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 42, 1016 (1969); R. Nagao, F. Marumo, and Y. Saito, Acta Crystallogr., Sect. B, 29, 2438 (1973).
- 146) S. Sato and Y. Saito, Acta Crystallogr., Sect. B, 31, 1378 (1975).
- 147) J. Fujita and H. Ogino, Chem. Lett., 1974, 57.
- 148) M. Kojima, H. Yamada, H. Ogino, and J. Fujita, Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 2325 (1977).
- 149) S. Sato, Y. Saito, J. Fujita, and H. Ogino, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 4, 443 (1968).
- 150) K. N. Raymond, P. W. R. Corfield, and J. A. Ibers, Inorg. Chem., 7, 842, 1362 (1968); K. N. Raymond and J. A. Ibers, *ibid.*, 7, 2333 (1968).
- 151) H. J. Haupt, F. Huber, and H. Preut, Z. Anorg. Allg. Chem., 422, 255 (1976).
- 152) 新村陽一, "配位立体化学", 改訂版, 培風館(1981), p205.
- 153) J. K. Beattie, Acc. Chem. Res., 4, 253 (1971); J. L. Sudmeier and G. L. Blackmer, Inorg. Chem., 10, 2010 (1971); J. L. Sudmeier, G. L. Blackmer, C. H. Bradley, and

- F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 757 (1972).
- 154) R. E. Tapscott, J. D. Mather, and T. F. Them, *Coord. Chem. Rev.*, **29**, 87 (1979).
- 155) C. J. Hawkins and J. A. Palmer, *Coord. Chem. Rev.*, **44**, 1 (1982).
- 156) Y. Kuroda, N. Tanaka, M. Goto, and T. Sakai, *Inorg. Chem.*, **28**, 997 (1989); Y. Kuroda, M. Goto, and T. Sakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3437 (1989).
- 157) J. J. Fortman and R. E. Sievers, *Coord. Chem. Rev.*, **6**, 331 (1971).
- 158) N. Serpone and D. G. Bickley, *Prog. Inorg. Chem.*, **17**, 391 (1972).
- 159) N. A. P. Kane-Maguire and S. A. Edwards, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1037 (1976).
- 160) G. A. Lawrance and D. R. Stranks, *Inorg. Chem.*, **16**, 929 (1977).
- 161) L. H. Pignolet, R. A. Lewis, and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 360 (1971).
- 162) S. S. Eaton, J. R. Hutchinson, R. H. Holm, and E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6411 (1972).
- 163) G. H. Christie and J. Kenner, *J. Chem. Soc.*, **1922**, 614; M. Charton, *J. Org. Chem.*, **42**, 2528 (1977).
- 164) F. A. Case, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2574 (1946).
- 165) M. P. Hassanaly, G. Vernin, H. J. M. Dou, and J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1976**, 461.
- 166) T. M. Spotswood and C. I. Tanzer, *Aust. J. Chem.*, **20**, 1227 (1967); A. Marker, A. J. Canty, and R. T. C. Brownlee, *Aust. J. Chem.*, **31**, 1255 (1978); J. Rebek, Jr.,

- J. E. Trend, R. V. Wattley, and S. Chakravorti, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4333 (1979).
- 167) E. プレシュ, T. クレーク, J. ズィブル, W. シモン著, 中西, 梶原, 堤訳, "有機化合物スペクトルデータ集", 講談社 (1982).
- 168) S. A. Sojka, *J. Org. Chem.*, **44**, 307 (1979).
- 169) For example: K. Mislow, M. A. W. Glass, R. E. O'Brien, P. Rutkin, D. H. Steinberg, J. Weiss, and C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1455 (1962); K. Mislow, E. Bunnenberg, R. Records, K. Wellman, and C. Djerassi, *ibid.*, **85**, 1342 (1963).
- 170) R. S. Cahn, C. K. Ingold, and V. Prelog, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **5**, 385 (1966).
- 171) S. E. Harnung, B. S. Sørensen, I. Creases, H. Maegaerd, U. Pfenninger, and C. E. Schäffer, *Inorg. Chem.*, **15**, 2127 (1976).
- 172) S. E. Harnung and T. Laier, *Acta Chem. Scand.*, **A32**, 41 (1978).
- 173) S. Kaizaki, M. Ito, N. Nishimura, and Y. Matsushita, *Inorg. Chem.*, **24**, 2080 (1985).
- 174) C. T. Liu and B. E. Douglas, *Inorg. Chem.*, **3**, 1356 (1964).
- 175) B. E. Douglas, *Inorg. Chem.*, **4**, 1813 (1965).
- 176) K. Ogino, K. Murano, and J. Fujita, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **4**, 351 (1968).
- 177) M. Kojima, K. Morita, and J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2947 (1981).
- 178) M. Shimoi, Y. Fujinawa, H. Ogino, K. Kanamori, and K. Kawai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3491 (1988).

- 179) B. Bosnich, *Acc. Chem. Res.*, 2, 266 (1969).
- 180) S. F. Mason, "Molecular optical activity and the chiral discriminations," Cambridge University Press, London (1982).
- 181) J. Ferguson, C. J. Hawkins, N. A. P. Kane-Maguire, and H. Lip, *Inorg. Chem.*, 8, 771 (1969)
- 182) S. F. Mason and B. J. Peart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1973, 949.
- 183) S. Sato and Y. Saito, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 34, 3352 (1978).
- 184) S. Ohba, H. Miyamae, S. Sato, and Y. Saito, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 35, 1470 (1979).
- 185) T. Suzuki, *Chem. Lett.*, 1975, 93; T. M. Suzuki and T. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 391 (1977); T. M. Suzuki and T. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 433 (1979).
- 186) B. E. Bridgland and W. R. McGregor, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 43 (1969).
- 187) U. Sartorelli, F. Canziani, and F. Zingales, *Inorg. Chem.*, 5, 2233 (1966).
- 188) X. Gan, M. Tan, N. Tang, and C. Ji, *Wuji Huaxue Xuebao*, 7, 58 (1991); *C. A.*, 116, 14733s (1992).
- 189) C. L. Rollinson and J. C. Bailar, Jr., *Inorg. Synth.*, 2, 196 (1946).
- 190) D. A. House, *Inorg. Chem.*, 5, 840 (1966).
- 191) G. E. Pyschkewitsh and J. M. Garrett, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 7234 (1968).
- 192) E. Pedersen, *Acta Chem. Scand.*, 24, 3362 (1970).

- 193) A. Werner, *Ber.*, 45, 865 (1912); F. Galsbøl, *Inorg. Synth.*, 12, 274 (1970).
- 194) Y. Yoshikawa and K. Yamasaki, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6, 523 (1970).
- 195) F. McCollough, Jr. and J. C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 714 (1956).
- 196) W. T. Jordan, C. Y. Lin, and B. E. Douglas, *J. Coord. Chem.*, 3, 1 (1973).
- 197) T. Tanimura, H. Ito, J. Fujita, K. Saito, S. Hirai, and K. Yamasaki, *J. Coord. Chem.*, 3, 161 (1973).
- 198) S. Kaizaki, J. Hidaka, and Y. Shimura, *Inorg. Chem.*, 12, 142 (1973).
- 199) S. Kaizaki, J. Hidaka, and Y. Shimura, *Inorg. Chem.*, 12, 135 (1973).
- 200) Y. Kushi, M. Kuramoto, and H. Yoneda, *Chem. Lett.*, 1976, 339; K. Akabori and Y. Kushi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 625 (1978); A. Whuler, C. Brouty, P. Spinat, and P. Herpin, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 32, 2542 (1976); A. Whuler, P. Spinat, and C. Brouty, *ibid.*, Sect. B, 34, 793 (1978); P. Spinat, A. Whuler, and C. Brouty, *ibid.*, Sect. B, 35, 2914 (1979).
- 201) P. Pfeiffer and B. Wedelman, *Z. Anorg. Chem.*, 262, 31 (1950).
- 202) M. P. Hancock, J. Jusephsen, and C. E. Schäffer, *Acta Chem. Scand., Sect. A*, 30, 79 (1976).
- 203) F. H. Burstall and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 1952, 3570.
- 204) J. A. Broomhead, M. Dwyer, and N. Kane-Maguire, *Inorg.*

- Chem., 7, 1388 (1968).
- 205) S. Kaizaki, J. Hidaka, and Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43, 1100 (1970).
- 206) O. Kling and F. Woldbye, *Acta Chem. Scand.*, 15, 704 (1961); C. A. Emeis and L. J. Oosterhoff, *Chem. Phys. Lett.*, 1, 129 (1967); S. F. Mason and J. W. Wood, *Chem. Commun.*, 1968, 1502.
- 207) S. Kaizaki, J. Hidaka, and Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42, 988 (1969); S. Kaizaki and Y. Shimura, *ibid.*, 48, 3611 (1975); S. Kaizaki and M. Ito, *ibid.*, 54, 2499 (1981); S. Kaizaki and H. Mori, *ibid.*, 54, 3562 (1981).
- 208) R. B. Von Dreele and R. C. Hay, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 4936 (1971); H. Kawaguti, K. Matsumoto, H. Kuroya, and S. Kawaguchi, *Chem. Lett.*, 1972, 125; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 2424 (1973); T. Ito, K. Toriumi, F. B. Ueno, and K. Saito, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 36, 2998 (1980).
- 209) K. Matsumoto and S. Ooi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 3307 (1979).
- 210) R. Kuroda and S. F. Mason, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, 273.
- 211) D. Banerjea, J. Roy, and S. Sarkar, *Indian J. Chem.*, 8, 372 (1970).
- 212) W. C. Fernelius and J. E. Blanch, *Inorg. Synth.*, 5, 130 (1957).
- 213) R. D. Gillard and P. R. Mitchell, *Trans. Met. Chem.*, 1, 223 (1976).
- 214) I. Hanazaki, F. Hanazaki, and S. Nagakura, *J. Chem. Phys.*, 50, 265, 276 (1969).

- 215) S. F. Mason, R. D. Peacock, and T. Prosperi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 702.
- 216) M. Nakano, S. Kawaguchi, and H. Kawaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 2897 (1979).
- 217) H. Yamatera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 31, 95 (1958).
- 218) K. R. Butler and M. R. Snow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1971, 550.
- 219) K. Matsumoto and H. Kuroya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45, 1755 (1972).
- 220) J. C. Chang, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 945 (1968).
- 221) J. E. Leffler, *J. Org. Chem.*, 20, 1202 (1955); J. E. Leffler and W. H. Graham, *J. Phys. Chem.*, 63, 687 (1959); B. M. Graybill and J. E. Leffler, *ibid.*, 63, 1461 (1959).
- 222) J. A. Broomhead and F. P. Dwyer, *Aust. J. Chem.*, 16, 51 (1963); J. A. Broomhead, *ibid.*, 16, 186 (1963).
- 223) K. V. Krishnanurty and G. M. Harris, *Chem. Rev.*, 61, 213 (1961).
- 224) G. A. Lawrance and S. Suvachittanont, *Inorg. Chim. Acta*, 32, L13 (1979).
- 225) J. A. Broomhead, N. Kane-Maguire, and I. Lauder, *Inorg. Chem.*, 5, 955 (1971).
- 226) J. A. Broomhead, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 2049 (1965).
- 227) J. A. Broomhead, N. Kane-Maguire, and I. Lauder, *Inorg. Chem.*, 9, 1243 (1971).
- 228) S. Kaizaki, J. Hidaka, and Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43, 3024 (1970).
- 229) Y. Yoshikawa and K. Yamasaki, *Coord. Chem. Rev.*, 28, 205 (1979).

- 230) H. Yoneda, *J. Liq. Chromatogr.*, **2**, 1157 (1979);
J. Chromatogr., **313**, 59 (1984).
- 231) A. Werner and G. Jantsch, *Ber.*, **40**, 265 (1907).
- 232) S. M. Jørgensen, *J. Prakt. Chem.*, **31**, 89 (1885).
- 233) J. C. Bailar, Jr., *Inorg. Synth.*, **2**, 222 (1946).
- 234) Y. Kojima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 2033 (1975).
- 235) E. Kimura, S. Young, and J. P. Collman, *Inorg. Chem.*, **9**,
1183 (1970).
- 236) D. A. Johnson and A. G. Sharpe, *J. Chem. Soc.*, (A), 1966,
798.
- 237) J. C. Bailar, Jr. and J. B. Work, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**,
232 (1946).
- 238) W. T. Jordan, B. J. Brennan, L. R. Froebe, and B. E.
Douglas, *Inorg. Chem.*, **12**, 1827 (1973).
- 239) Y. Soma and F. Mizukami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 641
(1978).
- 240) J. Hine, "Structural Effects on Equilibria in Organic
Chemistry," John Wiley & Sons, New York (1975).
- 241) J. P. Collman, A. Moss, H. Maltz, and C. C. Heindel, *J.*
Am. Chem. Soc., **83**, 531 (1961).
- 242) J. P. Collman, *Inorg. Synth.*, **7**, 134 (1963).
- 243) J. P. Collman and W. L. Young, III, *Inorg. Synth.*, **7**,
205 (1963).
- 244) A. W. Johnson, E. Markham, and R. Price, *Org. Synth.*, **V**,
785 (1973).
- 245) K. Kuroda, K. Yoshitani, K. Kunigita, Y. Kamiiba, and K.
Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2445 (1976).
- 246) Y. Murakami and K. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**,

- 901 (1966)
- 247) J. J. Bellamy and R. F. Branch, *J. Chem. Soc.*, 1945,
4491.
- 248) J. P. Collman, R. L. Marchall, and W. L. Young, III,
Chem. Ind. (London), 1962, 1380.
- 249) K. Ito, H. Isono, E. Iwamoto, and Y. Yamamoto, *Inorg.*
Chem., **23**, 850 (1984).
- 250) G. Ma, M. Kojima, and J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*,
62, 2547 (1989).
- 251) K. Nakajima, M. Kojima, and J. Fujita, *Bull. Chem. Soc.*
Jpn., **59**, 3505 (1986).
- 252) J. N. Brønsted, *Z. Angew. Chem.*, **43**, 229 (1930).
- 253) K. Burger, "Solvation, Ionic and Complex Formation
Reactions in Non-Aqueous Solvents," *Akadémiai Kiadó*,
Budapest (1983): 大瀧, 山田訳, "非水溶媒の化学", 学会出版センター(1988).
- 254) K. Kashiwabara, K. Igi, and B. E. Douglas, *Bull. Chem.*
Soc. Jpn., **49**, 1573 (1976).
- 255) V. Gutmann, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular
Interactions," Plenum Press, New York (1978).
- 256) V. Gutmann and E. Wychera, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **2**,
257 (1966).
- 257) V. Gutmann, "Coordination Chemistry in Non-Aqueous
Solutions," Springer-Verlag, Wien (1968).
- 258) T. Taura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 2541 (1989); *Inorg.*
Chem., **27**, 2845 (1988).
- 259) B. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
- 260) A. Jensen, F. Basolo, and H. M. Neumann, *J. Am. Chem.*
Soc., **80**, 2354 (1958); L. Seiden, F. Basolo, and H. M.

- Neumann, *ibid.*, 81, 3809 (1959).
- 261) S. Burchett and C. E. Meloan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 1207 (1972).
- 262) L. Johansson, M. Molund, and Å. Oskarsson, *Inorg. Chim. Acta*, 31, 117 (1978).
- 263) E. Iwamoto, T. Tarumoto, T. Tarui, and Y. Yamamoto, *Chem. Lett.*, 1972, 755.
- 264) T. Fujiwara, E. Iwamoto, and Y. Yamamoto, *Inorg. Chem.*, 23, 115 (1984).
- 265) E. Iwamoto, M. Yamamoto, and Y. Yamamoto, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 10, 1069 (1974).
- 266) Y. Yamamoto, T. Tominaga, and S. Tagashira, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 11, 825 (1975).
- 267) E. Iwamoto, T. Fujiwara, and Y. Yamamoto, *Inorg. Chim. Acta*, 43, 95 (1980).
- 268) F. M. Van Meter and H. M. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 1382 (1976).
- 269) F. M. Van Meter and H. M. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 1388 (1976).
- 270) G. A. Lawrance and D. R. Stranks, *Inorg. Chem.*, 17, 1804 (1978).
- 271) T. Fujiwara, Y. Okamoto, and Y. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 1967 (1988).
- 272) J. Burgess, *J. Chem. Soc.*, (A), 1967, 431.
- 273) A. N. Speca, L. L. Pytlewski, N. M. Karayannis, and C. Owens, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 3751 (1974).
- 274) M. Kojima, M. Fujita, and J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 50, 898 (1977).

- 275) J. Burgess, *Inorg. React. Mech.*, 5, 260 (1977); 6, 278 (1979); 7, 287 (1981).
- 276) J. H. Espenson, "Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms," McGraw-Hill, New York (1981):
荻野訳, "化学反応の速度と機構", マグロウヒルブック(1984).
- 277) A. Nagasawa and K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 131 (1974).

謝 辞

本研究を進めるにあたり、終始懇切なる御指導と慈愛に満ちた激励をいただきました名古屋大学理学部教授 藤田純之佑先生に深く感謝いたします。本論文を御校閲いただき、適切なる御助言を賜りました名古屋大学理学部 舟橋重信教授、柏原和夫助教授、會澤宣一博士、反応機構について御助言を賜りました埼玉大学理学部 永澤明助教授に感謝いたします。本研究に種々の御便宜と御助言、御意見を賜りました静岡大学理学部 宇津野峻司教授、立昌章助教授に感謝いたします。また、実験に御協力いただいた静岡大学理学部化学科 無機及び分析化学講座の学生の皆様に心から感謝いたします。

最後に、終始励まし支えてくれた妻 良子と、暖かく見守ってくれた両親と義母、亡き義父に深謝いたします。

副 論 文

- 1) "Preparation and Resolution of a Series of Chromium(III) Complexes Containing 2,2'-Bipyridyl N,N'-Dioxide and Ethylenediamine"
H. Kanno, K. Kashiwabara, and J. Fujita
Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 761 (1979).
- 2) "Preparation and Stereochemistry of Optical Isomers of the Tris(3,3'-dimethyl-2,2'-bipyridyl N,N'-dioxide)chromium(III) Complex"
H. Kanno, K. Kashiwabara, and J. Fujita
Bull. Chem. Soc. Jpn., 52, 1408 (1979).
- 3) "Preparation and Stereochemistry of Bis(1,10-phenanthroline)- and Bis(2,2'-bipyridine)-chromium(III) Complexes Containing 2,2'-Bipyridine N,N'-Dioxide or Its 3,3'-Dimethyl Derivative"
H. Kanno, K. Kashiwabara, and J. Fujita
Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 2881 (1980).
- 4) "Conformational Inversion of 2,2'-Bipyridyl N,N'-Dioxide (bpdo) Chelate Rings in the $[\text{Cr}(\text{acetylacetonato})(\text{bpdo})_2]^{2+}$ Ion"
H. Kanno, T. Shimotori, S. Utsuno, and J. Fujita
Chem. Lett., 1983, 939.

- 5) "Preparation, Stereochemistry, and Kinetics of Isomerization and Racemization of Acetylacetonato Complexes of Chromium(III) Containing 2,2'-Bipyridine N,N'-Dioxide or Its 3,3'-Dimethyl Derivative"
H. Kanno, S. Utsuno, and J. Fujita
Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 3443 (1984).
- 6) "Preparation and Stereochemistry of (Acetylacetonato)(2,2'-bipyridine)chromium(III) Complexes with 2,2'-Bipyridine N,N'-Dioxide or Its 3,3'-Dimethyl Derivative"
H. Kanno, S. Utsuno, and J. Fujita
Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 1293 (1986).
- 7) "Isomerization and Racemization of the Tris(2,2'-bipyridine N,N'-dioxide)chromium(III) Complex"
H. Kanno and J. Fujita
Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 589 (1987).
- 8) "Isomerization and Racemization of the Tris(4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine N,N'-dioxide)chromium(III) Complex"
H. Kanno, J. Yamamoto, S. Murahashi, S. Utsuno, and J. Fujita
Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 2936 (1991).

- 9) "Preparation, Stereochemistry, and Kinetics of Isomerization and Racemization of Bis(2,2'-bipyridine N,N'-dioxide)chromium(III) Complexes Containing an Oxalate or Malonate Ion"
H. Kanno, M. Tomita, S. Utsuno, and J. Fujita
Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 1233 (1992).