

受贈

報告番号 乙第 1523 号

主論文

光学活性コバルト(Ⅲ)錯陽イオンの立体選択性
および光学活性陰イオンとの立体選択的
イオン会合に関する研究

藤田美保

目次

- I. トリスジアミンコバルト(Ⅲ)錯体の, L-酒石酸イオンとの間の立体選択的イオン会合
1. 序論 (1)
 2. 水素交換速度における立体選択性と, イオン会合定数の決定 (7)
 - 2.1 実験
 - 2.2 結果
 - 2.3 考察
 3. ^{13}C NMRの化学シフトにおけるイオン会合の影響 (28)
 - 3.1 実験
 - 3.2 結果と考察
 4. SP-セファデックスカラムクロマトグラフィーにおける溶離順とイオン会合の関係 (34)
 - 4.1 実験
 - 4.2 結果と考察
 5. トリスジアミンコバルト(Ⅲ)錯体のCDスペクトル変化における立体選択性 (42)
 - 5.1 実験

5.2 結果

5.3 考察

6. 結論 (59)

II. 立体選択的イオン会合の応用: 光学活性イオン交換体の合成と

カラムクロマトグラフ法による金属錯体の分割への応用

1. 序論 (64)

2. L-酒石酸基をイオン交換基とする光学活性セファデックス

イオン交換体(TA-セファデックス)の合成 (71)

2.1 実験

2.2 結果と考察

3. TA-セファデックスカラムによる $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 錯体の直接分

割と TA-セファデックスへの吸着状態の安定性 (80)

3.1 実験

3.2 結果と考察

4. D-酒石酸基をイオン交換基とする光学活性セファデックス

イオン交換体(D-TA(ES)-セファデックス)の合成とその応用 (88)

4.1 実験

4.2 結果と考察

5. 結論 (102)

Ⅲ. サルコシナトビス(エチレンジアミン)コバルト(Ⅲ)錯体の立体
選択性と立体選択的イオン会合

1. 序論 (104)

2. 実験 (109)

3. 結果と考察 (114)

3.1 クロマトグラフィーにおける挙動と異性体の同定

3.2 各異性体の吸収スペクトルとCDスペクトル

3.3 ^{13}C NMRスペクトル

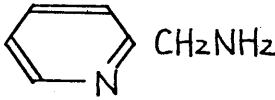
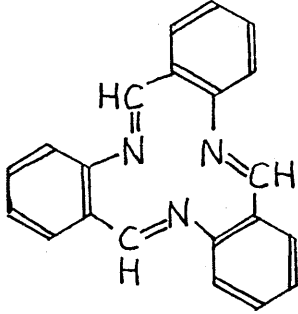
3.4 変旋光速度 (エピ化速度をなすサルコシナトの
窒素原子のまわりの絶対配置の反転速度)

3.5 平衡時における異性体存在比と立体選択的イオン
会合

4. 結論 (145)

Ⅳ. 文献 (および副論文と参考論文のリスト) (148)

本文中に使用される配位子の略号とその化学式

Abbreviation	Formula
acac	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$
N-Meala	$\text{CH}_3\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$
dien	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
edta	$(^-\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$
en	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
gly	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$
pic	
pn	$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$
sar	$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COO}^-$
sen	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$
tmd	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
tn	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
TRI	

I. トリスジアミンコバルト(III)錯体の, L-酒石酸イオンとの間の立体選択的イオン会合

1. 序論

光学異性体(対掌体あるいは鏡像体)は, 互いの間では化学的, 物理的性質が等しくて区別できないものがある。これらは不斉な場におかれはじめに区別ができるものがある。この時不斉な場において光学異性体のおのおのが異った性質を示すことをここでは立体選択性という。したがって後の章で述べられる, 同一分子内での立体規制によつていくつか配置(構造)をとることが可能にもかかろうと特定の構造のものだけを生成したりあるいはしなかつたりする場合の立体選択性とは明らかに異ったものがある。

あつりる種類の不斉の場においてある特定の光学異性体の組が同程度に立体選択性を示すというわけではなく, 特定の不斉条件のもとでこの光学異性体間の立体選択性の差が拡大されるのである。今回の研究では問題となる光学異性体はトリスジアミン型のコバルト(III)錯体であり, 水溶液中で他の光学活性体が共存する場合のこゝろ光学活性錯陽イオンの挙動をとりあつかう。

トリスエチレンジアミンコバルト(III)錯体, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, はL-酒石

酸イオンと $[Co(en)_3]X$ (L-tartrate) 型^{*1)} (Xはハロゲンイオン) のジアステレオマーをつくり、 Λ 異性体の塩は Δ 異性体の塩に比べて水に対して難溶性である。このことを利用して Werner が $[Co(en)_3]^{3+}$ を光学活性体に分割して以来 (1912年)¹⁾、この $[Co(en)_3]^{3+}$ の例は非常によく知られた立体選択性の例である。すなわちジアステレオマーが結晶する時に、錯体の Λ 異性体は Δ 異性体に比べて L-酒石酸イオンとの間で特別な相互作用が働くと考えらるゝのである。このように光学活性イオン間で、一方の対掌体のみが難溶性塩を形成する例は他にも多数存在し、これは対掌体の分割に利用されるべきだ。たとえば (+)_S46- $[Co(edta)]^-$ は (-)_S46- $[Co(edta)]^-$ に比べて (+)_D- $[Co(NO_2)_2(en)_2]^+$ とより難溶性のジアステレオマーをつくるのもこの一々の例である。この難溶性ジアステレオマーを形成する光学活性体の組み合わせは錯体の分割目的のためほとんど経験的に知られたものであつて、なぜ一方の対掌体のジアステレオマーが難溶性になるかについでこの原因は不明であつた。

1966年に存して Mason は水溶液中における陰イオン添加時の CD スペクトル変化の原因を説明するためトリスジアミン金属錯体と酸素酸イオンとの会合体に関する一つのモデルを提案した。²⁾ すなわちトリスジアミン錯体の三回軸方向に配列した三本の N-H

*1) ここで L-tartrate (L-酒石酸イオン) は (+)_D- $C_4H_4O_6^{2-}$ あるいは 2R, 3R- $C_4H_4O_6^{2-}$ を示す。

が酸素酸イオンたとえば PO_4^{3-} イオンの三個の酸素と水素結合を
通してイオン対を形成するという考えがある。Saito によつて (+)-
 $[Co(en)_3]^{3+}$ (1957年)³⁾ と (-)- $[Co\{-pm\}_3]^{3+}$ (1966年)⁴⁾ の絶対構造が X
線結晶解析により決定され、CDスペクトルと絶対構造との対応
がつけられたこともあってこの Mason の研究後トリスジアミン
錯体の立体選択性に関する研究が多くなされるようになった。

Ogino は水溶液中で硫酸イオン、酒石酸イオンを過剰に共存
させた時光学活性 $[Co(en)_3]^{3+}$ としつて光学活性 $[Co(pm)_3]^{3+}$ の電荷移
動吸収帯における吸光度増加の測定をさへに解析から $[Co(en)_3]^{3+}$
あるいは $[Co(pm)_3]^{3+}$ とこの陰イオンとの間のイオン会合定数を
求めた (1967, 1969年)⁵⁾。その結果 $\Delta-[Co(en)_3]^{3+}$ と L-酒石酸イオ
ンとの間の 1:1 イオン会合定数は $\Delta-[Co(en)_3]^{3+}$ の Δ に比べて大
きいという結果が得られ、水溶液中においても L-酒石酸イオンは
ジアステレオマー形成時と同様に異性体とより強い相互作用を保
持していることが明らかとなった。彼はまた Mason と同様 L-
酒石酸イオンを共存させた時の ORD, CD スペクトル変化を測定
し、これらにおいて $[Co(en)_3]^{3+}$ の L-酒石酸イオンに対する立体
選択性が観測されることを見出しつてゐる。

このように水溶液中における L-酒石酸イオンに対する光学活性
 $[Co(en)_3]^{3+}$ イオンの立体選択性の存在は、筆者の初期の実験⁶⁾

すなわち重水溶液中でL-酒石酸イオンを共存させた状態での光学活性 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ のアミノ基の水素交換速度の測定結果からも認められた。この結果によると同条件下でΔ異性体の場合の水素交換速度はΔ異性体の場合のそれよりも小さくなる(1969年)。

これらに加え Yoneda 3才電気泳動の実験からL-酒石酸イオン共存時の $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の立体選択性を、おのおのの対掌体における泳動距離の差として観測した(1970, 1972年)⁷⁾。ただしこのような結果は Al^{3+} イオンが支持電解質溶液中に含まれている時には見られなかったことから、純粋に $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ とL-酒石酸イオンの間の相互作用による立体選択性があるとはいえないであろう。

Norden は測定条件(濃度比)を変えて Ogino 3才の追試を行なった結果、 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ は酒石酸イオンと1:1の外圍イオン対を形成しやはり他の型のイオン対たとえば1:2型のイオン対は存在しないことを確かめた(1972年)⁸⁾。そしてイオン会合定数として Ogino 3才と同様の値を得た。彼はまた同時にCDスペクトル変化からイオン会合定数を求めたがそれは吸収スペクトルの測定から得られた値よりも小さな(約0.6倍)ものであった。

このように光学活性 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ イオンとL-酒石酸イオン間のイオン会合に関して $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の光学異性体間の立体選択性はイオン会合定数の数値の差として得られたが、しかしこれらの立体選

択的イオン対形成の原因あるいは機構についてはほとんど言及さ
 れてなく、明らかではない。むしろ *Ogino* は⁵⁾ このことにふ
 れている。すなわち L-酒石酸イオンにおいてニつのカルボキシル
 基の酸素が $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の三回軸方向に向いた N-H との水素結合に
 および、ニつの水酸基をトランス位にしたゴーシュ構造の L-酒
 石酸の $-\text{OOC}-\text{C}-\text{C}-\text{COO}^-$ が右まきのらせん状に配置していることが
 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ との立体選択的イオン会合に重要な意味をもっている
 であろうと考えている。彼らはまた光学活性 $[\text{Co}(\text{pn})_3]^{3+}$ と L-酒石
 酸イオンの会合定数を求めた。この結果によれば $\Lambda-[\text{Co}\{\text{(+)}\text{pn}\}_3]^{3+}$
 $(\Lambda\text{-}l_3)$ の会合定数は $\Lambda-[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ に比べて少し大きいことに対
 し $\Delta-[\text{Co}\{\text{(+)}\text{pn}\}_3]^{3+} (\Delta\text{-}o_3)$ は $\Lambda\text{-}l_3$ 錯体に比べて約 1/4 と非常
 に小さい。プロピレンジアミンのメチル基は両者ともエカトリア
 ル位にある三回軸方向において立体障害の原因とはならないか
 ら、このことは $\Delta\text{-}o_3$ 異性体のアミノ基の水素の配向と関係づ
 けることができないかもしれない。すなわち $\Delta\text{-}o_3$ 異性体におい
 ては構造上 $\Lambda\text{-}l_3$ 異性体と異なる錯体の三回軸に対する N-H 基の平
 行性は著しく低く三回軸方向から接近する陰イオンとの水素結
 合には不利であることから説明づけることが可能であろう。

これらのことからトリスジアミンコバルト(III)錯陽イオンは酒石
 酸とのイオン対形成においてモリン酸イオン、硫酸イオンと同様

先に述べた "Mason モデル" と類似の水素結合形成が起こることであると考えることは争当ざらう。L-酒石酸イオンの場合にはこの水素結合の構造が立体選択性の重要な原因の一つであることが推定される。上で述べた水素交換速度の測定結果もこの推定を支持するもの一つである。

このような観点に立ち、以下の実験を行なったが、以下の主な目的は次のようである。

i) 重水溶液中における水素交換速度の測定から光学活性 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ のアミノ基の水素の挙動に関する知見を得ること。

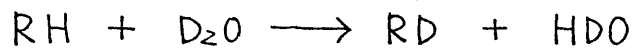
ii) トリスジアミンコバルト(III)錯体の ^{13}C NMR における化学シフト値変化と、SP-セフデックスオラムクロマトグラフィーにおける分離順からこの錯体(異性体)のアミノ基の配向とイオン対形成能(イオン対の安定性)の関係を得ること。

iii) L-酒石酸イオンを含む類似ジカルボン酸イオンを共存させた時の光学活性トリスジアミンコバルト(III)錯体の CD スペクトル変化の比較として考察から L-酒石酸イオンにおける水素結合様式に関する知見を得ることである。

これらのことからトリスジアミンコバルト(III)錯体(特に $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$)と L-酒石酸イオン間の立体選択的イオン対の機構を明らかにすることを本研究の目的とした。

2. 水素交換速度における立体選択性と イオン会合定数の決定

配位子に交換可能な水素（ここでは対象となるものはアミノ基の水素）を含む金属錯体（RHとする）を過剰の重水（ D_2O ）に溶解した時次のような同位体交換反応が起こる。



この時の交換反応速度は温度が同じであればこの水素の解離のしやすさに依存する。すなわちアミノ基の水素の酸性度に影響を与える要素に依存して異なるであろう。そこでこのような水素交換速度を測定することにより、アミノ基の水素の挙動については錯体の水溶液中の挙動に関する知見が得られる可能性がある。本実験ではコバルト(Ⅲ)錯陽イオン、主として $[Co(en)_3]^{3+}$ 、における交換速度の測定を行ない、これに及ぼす光学活性陰イオン添加の効果から錯陽イオンの立体選択的イオン会合、特に光学活性 $[Co(en)_3]^{3+}$ と L-酒石酸イオン間の立体選択的イオン会合、に関する知見を得ることを目的とする。

2.1 実験

2.1.1 試料

トリスエチレンジアミンコバルト(Ⅲ)臭化物, $[Co(en)_3]Br_3 \cdot H_2O$:

通常の方法によりラセミ体を合成し、これをL-酒石酸およびD-酒石酸を用いて Busch の方法⁹⁾にしたがって $\Lambda(+)_D$ - $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\Delta(-)_D$ - $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に分割した。これらの比旋光度, $[\alpha]_D$, は $+125^\circ$ と -124° であった。

シス-ジニトロビスエチレンジアミンコバルト(II)塩化物, *cis*- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{en})_2]\text{Cl}$: ラセミ体を $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ から合成し、これをL-タルトラーチエノン酸オリウム, $\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{L-C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2]$, を用いて分割した。¹⁰⁾ 得られた $\Lambda(+)_D$ -および $\Delta(-)_D$ - $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ の比旋光度はそれぞれ $+43^\circ$, -42° であった。

(-)₅₄₆-エチレンジアミンテトラアセタトコバルト(II)酸オリウム,
(-)₅₄₆- $\text{K}[\text{Co}(\text{edta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 文献¹¹⁾に従って合成して分割を行なった。得られたものの比旋光度, $[\alpha]_{546}$, は -1090° であった。測定時には五酸化リンを入れた真空デシケータ-中で脱水したものを用了。

L-酒石酸, L-酒石酸ナトリウム, フマル酸, フマル酸ナトリウム: 市販の特級品を重水より再結晶して水酸基をカルボキシル基の水素を重水素化した後試料として用了。

重水 (D_2O): E. Merck社製のD含有率が99.75%のものを用了。

2.1.2 重水緩衝溶液

重酢酸緩衝溶液: 重酢酸重水溶液 (CH_3COOD , D_2O) に無水酢酸ナトリウムを適量加えて pH 4.7~6.3 (この pH 値は後述するよ
うにみかけの pH, "apparent pH" である) の緩衝溶液とした。以
下ではこの緩衝溶液を単に酢酸バッファーという。

重酒石酸緩衝溶液, 重フマル酸緩衝溶液: 重水中に一定の割
合で L-酒石酸とそのナトリウム塩を溶かして pH 一定の重酒石酸
緩衝溶液を作製した。同様に重フマル酸とそのナトリウム塩で重
フマル酸緩衝溶液を作製した。それぞれを以下では酒石酸バッ
ファー, フマル酸バッファーとよぶ。

2.1.3 測定装置

pH 測定: Hitachi-Horiba M-5 型 pH X-ターを用いた。測
定誤差は pH 単位で ± 0.03 である。

比旋光度測定: 自動記録式の JASCO ORD/UV-5 により 1 cm
石英セルを用いて測定した。

近赤外吸収スペクトル測定に H_2O による吸収の測定: ガラ
スプリズムのダブルモノクロ X-ター MM12 を備えた Carl-Zeiss
PMQ II 型分光光度計により 0.1 cm あるいは 1.0 cm の石英セルを用
いて測定した。

2.1.4 測定条件および方法

試料溶液の pH 測定: 通常の二種の標準緩衝液 (pH 4.01 と

pH 6.86)で調整した pHメーターを用い各測定試料溶液について 25°C で測定を行なった。この時得られた pH値 (こゝを以下では apparent pH と記す)と pD 値の間には次のような関係がある。⁽¹²⁾

$$pD = \text{apparent pH} + 0.40 \quad (25^\circ\text{C}, 99.5\% \text{D}_2\text{O}) \quad (1)$$

この式で補正值 0.40 のかわりに Mikkelsen は 0.44 (22°C, 98% D₂O) の値を与えてゐるが,⁽¹³⁾ ここでは条件がより近いことから上のような Glasoe の補正式(1)を用いることにする。こゝ以降重水溶液の測定で pH とあるのは特に断ちない限り "apparent pH" のことである。

水素交換速度の測定: 重水中で水素交換反応が起こると HOD が生成する (H含有率が D₂O 中で大きくなる場合には H₂O も存在しうるが今回のような実験条件のもとではこの H₂O の生成は無視できる)。この HOD は水の近赤外吸収スペクトル (Fig. 1) からわかるように 6000 cm⁻¹ 付近に比較的鋭い吸収極大 (O-H による ν₁ + ν₃ の吸収) を示す。そこで水素交換速度はこの 6000 cm⁻¹ における HOD の吸光度増加速度を測定することによつて得られた。測定操作は以下のとおりである。

i) 密栓がとぎるサンプルびんに緩衝溶液を約 3 ml はかりとり 25.0°C に保つておく (共存させる塩についてはあらかじめこの溶液に一定量溶解させておく)。別に試料錯塩を一定量 (錯塩の種

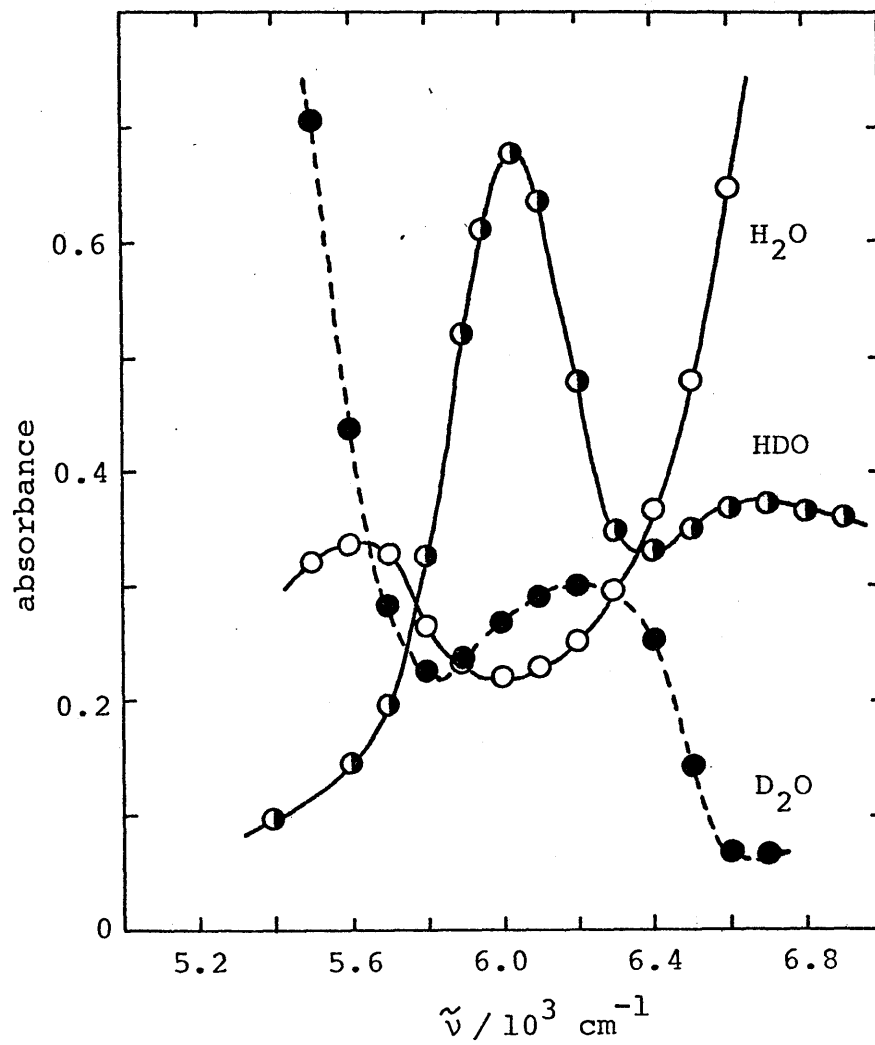


Fig. 1. Near infrared absorption spectra of water:
 ○, H₂O (0.1 cm cell, ref.: D₂O); ●, D₂O (1.0 cm, air); ◐, HDO (~12%) [H₂O-D₂O (6 : 94)] (1.0 cm, D₂O).

類により異なるが約 50 mg) はかりとっておく。

ii) 試料錯塩をサンプルびん中の緩衝溶液に投入し溶解させる。

このとき時間 0 とし反応時間の測定を開始する。

iii) 溶液をすり合わせふた付きの 1.0 cm 石英セルに移し、これを $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に保ったセルホルダーに固定して 6000 cm^{-1} における吸光度 (A_t) を、1.0 cm セルに入れた D_2O を対照溶液として測定する。単一の交換速度をもつ試料についてはほぼ $10 t_{1/2}$ 後(ここぞ $t_{1/2}$ は半減期を示す)の吸光度を A_∞ とし、その他のものにについては吸光度一定となったと思われるところで A_∞ 値とした。

本実験のよ様な水素同位体交換反応は一次反応であるから次の速度式が成り立つ:¹⁴⁾

$$\ln(A_\infty - A_t) = -kt + C \quad (2)$$

ここぞ A_t , A_∞ は時間 t , ∞ における HOD の濃度もしくはこれに比例する量である。本測定においては HOD 吸収ピークの吸光度である。(2)式により $\ln(A_\infty - A_t)$ の値を時間 t に対してプロットすることによって直線のこうばいから速度定数 k が求められる。

2.1 結果

$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の場合重水中で重水素と交換するのはアミノ基の水素 12 個である。酢酸バッファー中と、このバッファー中にトシ石酸ナト

Table 1. First-order rate constants of hydrogen-deuterium exchange reactions of $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ and $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{en})_2]^+$ in D_2O solutions^{a)}

$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (0.03 M)			
[L-tartrate]/M	pH ^{b)}	$10^4 k / \text{s}^{-1}$	
		Λ	Δ
0.00	4.75	6.70	6.69
0.10	5.37	9.61	10.8

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{en})_2]^+$ (0.04 M) ^{d)}			
[L- $[\text{Co}(\text{edta})]^-$]/M ^{c)}	pH ^{b)}	$10^5 k / \text{s}^{-1}$	
		Λ	Δ
0.000	6.29	12.0	12.0
0.035	6.07	1.93	2.25

a) Acetate buffer solutions.

b) Apparent pH values of D_2O solutions (see text).

c) $(-)_546^- [\text{Co}(\text{edta})]^-$.

d) Smallest rate constants (see text).

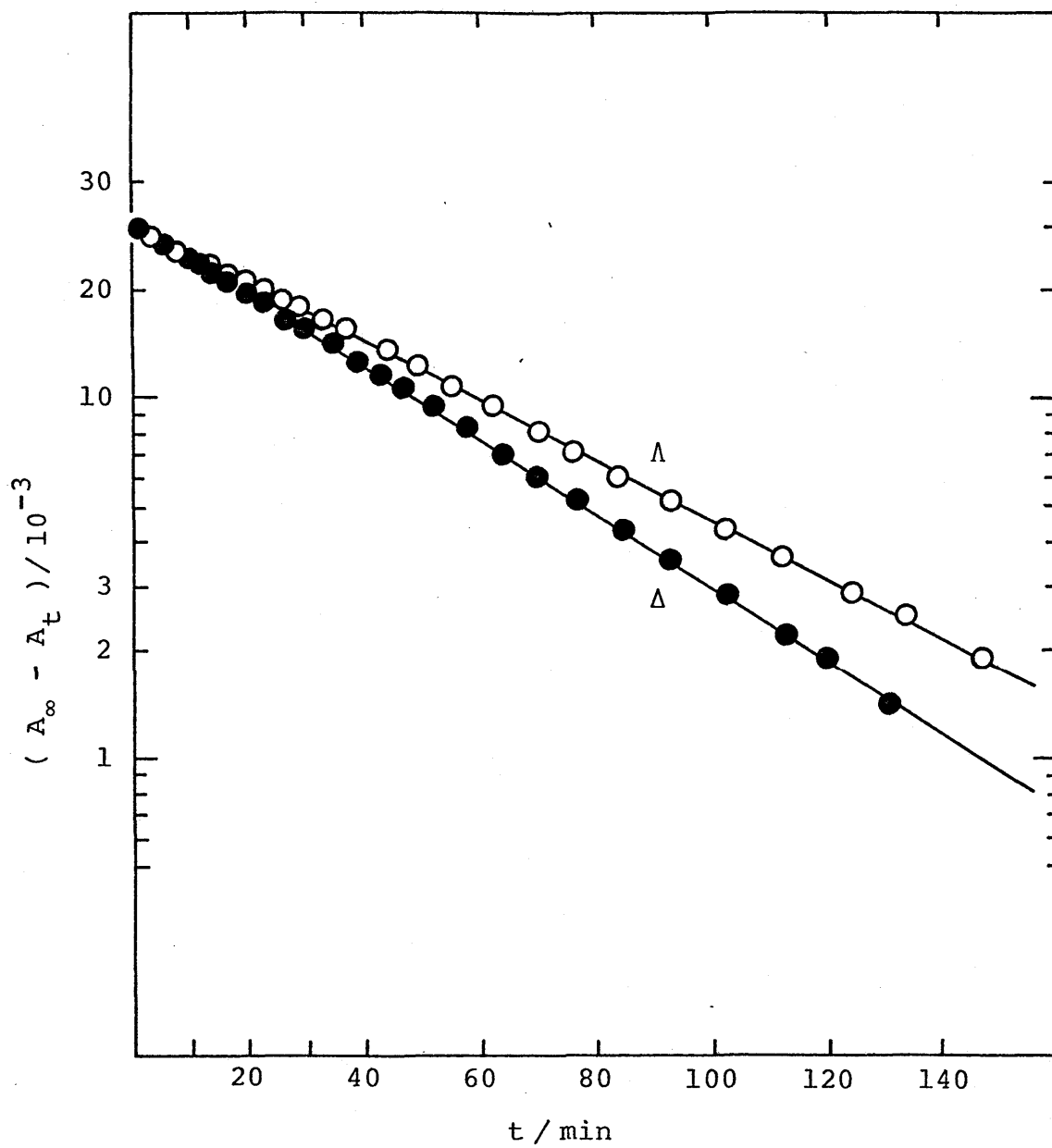


Fig. 2. Rates of hydrogen-deuterium exchange of $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (0.03 M) in the presence of L-tartrate ions (0.15 M): ○, Λ -complex; ●, Δ -complex.

リウムを共存させた時、この錯体におけるアミノ基の水素交換速度の測定結果を Table 1 に、 Σ (2-L-酒石酸バッファー) 中での測定の一例を Fig. 2 に示す。この図からわかるようにプロットはかなりよく (少なくとも 3~4 大 $1/2$ の範囲で) 直線上にある。

酢酸バッファー中ではすなわち L-酒石酸イオンの存在しない時には Λ 錯体と Δ 錯体は同一の速度を示すが、L-酒石酸イオンの存在のもとでは両者の間では Λ 異性体の方が Δ 異性体と比べて交換が遅くなる。このような水素交換反応速度における立体選択性は (-)546-[Co(edta)]⁻ を共存させた場合の *cis*-[Co(NO₂)₂(en)₂]⁺ のアミノ基の水素の交換速度においても観測された (Fig. 3, Table 1)。*cis*-[Co(NO₂)₂(en)₂]⁺ においてはアミノ基の 8 個の水素がすべて等価ではない。このことは Fig. 3 からわかるように単一の速度を示していないことにもあきらかであり、少なくとも二つ以上の交換速度がこの錯体には存在している。Table 1 に示したものはもっとも遅い交換反応に対応する速度定数である。この速度は 99% ニトロ基に対して *cis* 位にあるアミノ基の水素交換に対応するものである。¹⁵⁾

一方、酢酸バッファー中では (-)546-[Co(edta)]⁻ を共存させた場合 [Co(en)₃]³⁺ の水素交換速度測定結果を Table 2 に示す。この結果から (-)546-[Co(edta)]⁻ が存在する場合、全体としての速度は小さく

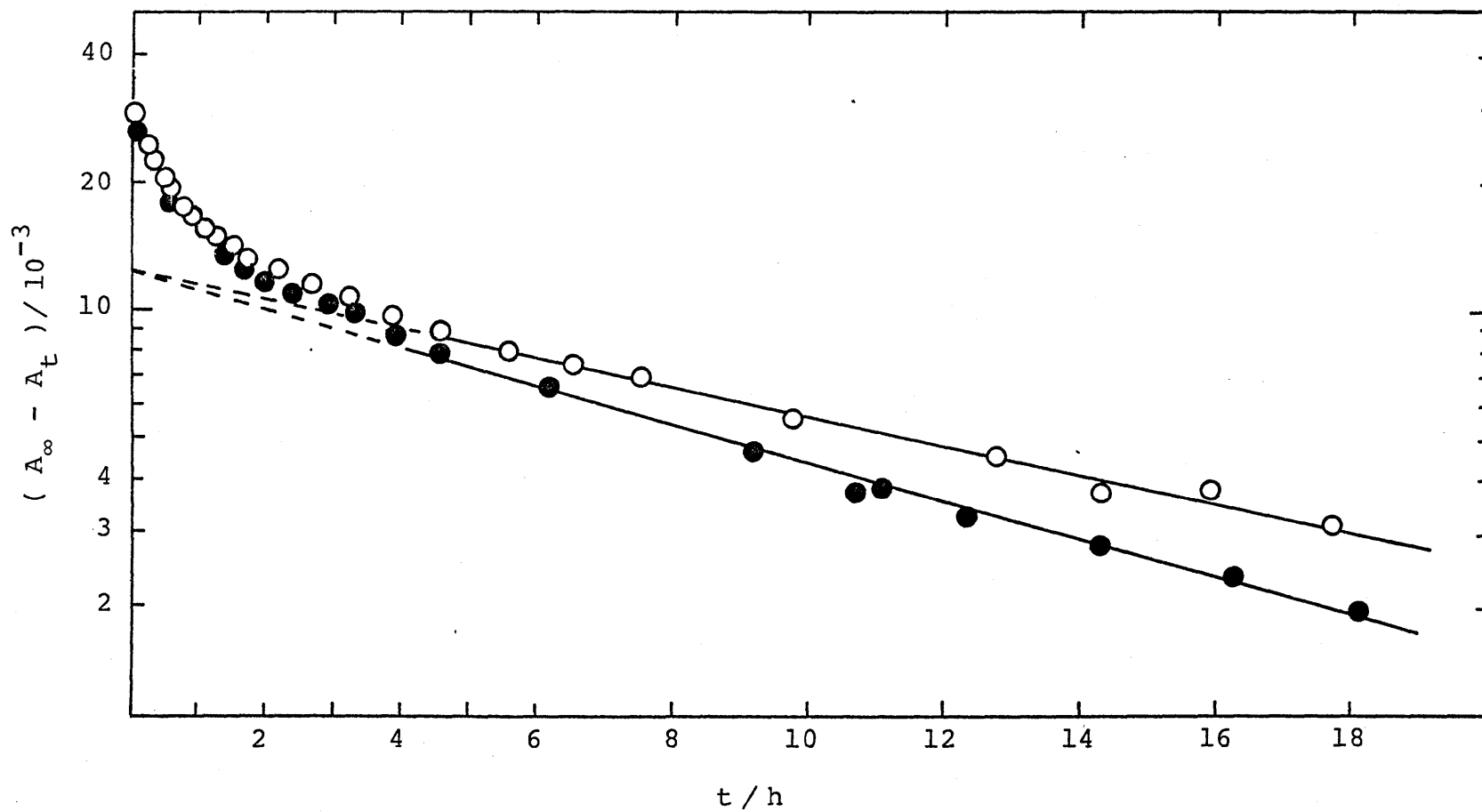


Fig. 3. Rates of hydrogen-deuterium exchange of $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{en})_2]^+$ (0.04 M) in the presence of $(-)\text{}_{546}\text{-}[\text{Co}(\text{edta})]^-$: ○, Λ -complex; ●, Δ -complex.

Table 2. First-order rate constants of hydrogen-deuterium exchange reaction of $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (0.03 M) in D_2O solutions^{a)}

$[\text{Z}-[\text{Co}(\text{edta})]^-]/\text{M}$ ^{b)}	pH ^{c)}	$10^4 k / \text{s}^{-1}$	
		Λ	Δ
0.00	4.75	6.70	6.69
0.03	4.76	4.57	4.51

a) Acetate buffer solutions.

b) $(-)_546-[\text{Co}(\text{edta})]^-$.

c) Apparent pH values of D_2O solutions (see text).

なるが $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の Λ , Δ 異性体の間での交換速度定数に有意の差は見られなことがわかる。

pH を一定に調整して濃度を変化させた L-酒石酸バッファーおよびマラル酸バッファー中で得られた Λ - Δ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の交換速度定数を Table 3 に示す。両バッファーとも濃度が増加するとともに速度定数は減少しているが L-酒石酸イオンの場合の方がこの効果は大きい。L-酒石酸イオンが共存する時にはいづれも Λ 異性体が Δ 異性体 compared to 速度減少の割合が大きく、水素交換反応速度の測定から L-酒石酸イオンの $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の各光学異性体に対する立体選択性が存在することは確かである。

2.3 考察

序論でも述べたように $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ と酒石酸イオン共存時に *cis*- $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{en})_2]^+$ と $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ の光学活性イオンの組み合わせは立体選択性を示すことが古くから知られている例である。また Λ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ と L-酒石酸イオン共存時に Λ - $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{en})_2]^+$ と (-)- $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ は他の対掌体の組み合わせに比べていづれも難溶性のジアステレオマーをつくることからわかるようにこれらの光学活性イオン間にはより強い相互作用が働いていると推定される。水素交換反応の実験結果もこのこととよく対応し、L-酒石酸イオンが

共存する場合には $\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の異性体の方が、また (-)546-
 $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ が共存する場合には $\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{en})_2]^+$ が Δ の他の
 異性体に比べて大きく共存イオンの影響を受けて交換速度の減少
 を示している。一方、光学活性イオンが共存した場合でも (-)546-
 $[\text{Co}(\text{edta})]^-$ の共存は $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の水素交換速度に対して予期どお
 りの異性体間に差異を与えないことから、水素交換反応におい
 て見られた立体選択性は水溶液中での光学活性イオン間の相互作
 用のさがいさよく反映していると考えられる。光学活性イオン間
 の立体選択的相互作用としてはまず立体選択的イオン会合が考え
 られるが、アミノ基の水素交換速度に影響を及ぼす点からアミノ
 基の水素における水素結合が関与するイオン対形成を考慮するのが
 妥当であろう。

L-酒石酸イオンとフマル酸イオンはともにニつのカルボキシル
 基をもつ電荷は同じである。このため $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ とのイオン会合
 において同様の挙動を示すはずである。実際、両者とも濃度を増
 加させた時には $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の水素交換速度を減少させている。し
 かし同じ条件下では L-酒石酸イオンの方がこの効果は大きい
 (Table 3)。このさがいは $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ が主に水素結合を通してイ
 オン会合していると考えられ、L-酒石酸イオンとフマル酸イオン
 の水素結合能のさがいかう説明ができるようにみえる。すなわち、

Table 3. First-order rate constants of hydrogen-deuterium exchange reactions of Λ - and Δ -[Co(en)₃]³⁺ in D₂O solutions^{a)}

[L-tartrate]/M ^{b)}	10 ⁴ k/s ⁻¹		[fumarate]/M ^{c)}	10 ³ k/s ⁻¹
	Λ	Δ		Λ, Δ
0.00614	13.7	13.9	0.0240	3.05
0.0191	11.3	11.9	0.0248	3.00
0.0254	10.5	10.6	0.0359	2.53
0.0487	7.63	8.23	0.0467	2.38
0.0664	6.02	6.70	0.0700	2.02
0.0988	4.97	5.28	0.1079	1.73
0.1035	4.77	5.17	0.1228	1.51
0.1225	3.93	4.42		
0.1485	2.72	3.28		
0.2045	2.55	3.05		

a) The [Co(en)₃]³⁺ concentration was 0.03 M in all cases.

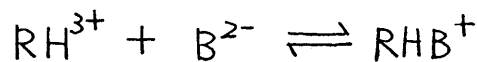
b) Tartrate buffer solutions, pH 5.00 ± 0.03.

c) Fumarate buffer solutions, pH 5.33 ± 0.03.

1:1 イオン会合を仮定した場合フマル酸イオンにおいては構造的に \rightarrow のカルボキシル基のみでしか水素結合にあずかれないことに対し、酒石酸イオンでは少くとも二個所以上 (\rightarrow のカルボキシル基と \rightarrow の水酸基) が可能であり、より安定な水素結合をフマル酸よりもつくりやまうと思われるからである。

交換速度定数の測定例から L-酒石酸イオンおよびフマル酸イオンと $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ との間のイオン会合定数を以下の仮定に基づいて方法にもとづいて求めた。

i) 次のようなイオン会合平衡が存在するとする:

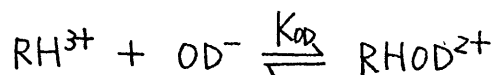


ここで RH^{3+} と B^{2-} はそれぞれ錯陽イオンとバツブー陰イオン (L-酒石酸イオンあるいはフマル酸イオン) である。会合定数, K , は次式で与えられる:

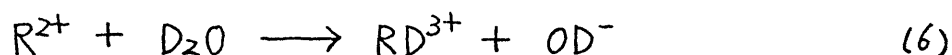
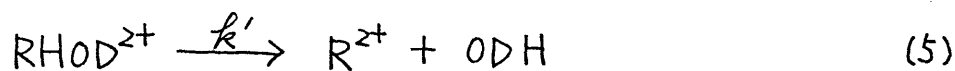
$$K = \frac{[\text{RHB}^+]}{[\text{RH}^{3+}][\text{B}^{2-}]} \cdot \frac{f_1}{f_3 f_2} = \frac{\alpha}{(\text{CA} - \alpha)(\text{CB} - \alpha)} \cdot \frac{f_1}{f_3 f_2} \quad (3)$$

ここで CA と CB はそれぞれ RH^{3+} と B^{2-} の全濃度であり, α はイオン対, RHB^+ , の平衡濃度である。 f_i ($i=1, 2, 3$) はそれぞれ i の電荷をもつイオンの活動度係数である。

ii) 水素-重水素交換は次のようなステップを経て進行すると仮定する:



$$K_{\text{OD}} = \frac{[\text{RHOD}^{2+}]}{[\text{RH}^{3+}][\text{OD}^-]} \cdot \frac{f_2}{f_3 f_1} \quad (4)$$



k' の速度定数をもつステップ (5) は律速段階であり、ステップ (6) は非常に速く進む。また活動度係数は同電荷 (|Z|) のイオンに対して同一であるとみなす。

iii) イオン対 RHB^+ の水素交換速度は RH^{3+} のそれと比べて十分速いとすると、観測された CA に一次である交換速度はステップ (5) の速度と以下のように関係づけられる:

$$k \cdot \text{CA} = k' [\text{RHOD}^{2+}] \quad (7)$$

式 (4) と (7) から

$$k \cdot \text{CA} = k' \cdot K_{\text{OD}} [\text{RH}^{3+}] \frac{f_2}{f_3} [\text{OD}^-] f_1 \quad (8)$$

一方 (3) 式を変形すると

$$[\text{RH}^{3+}] = \text{CA} \cdot \left\{ 1 + (\text{CB} - \alpha) \cdot \frac{f_3 f_2}{f_1} K \right\}^{-1} \quad (9)$$

(8) 式に (9) 式を代入すると次式が得られる:

$$k (f_2/f_3) = k' K_{\text{OD}} [\text{OD}^-] f_1 \left\{ 1 + (\text{CB} - \alpha) \cdot \frac{f_3 f_2}{f_1} K \right\}^{-1} \quad (10)$$

あるいは

$$\log k(t_2/t_3) = \log k_{OD} + \log([OD^-]t_1) - \log\left\{1 + (C_B - X) \frac{t_3 t_2}{t_1} K\right\} \quad (11)$$

この式で k_{OD} は k'_{KOD} である。 k_{OD} 値と $[OD^-]t_1$ (すなわち OD^- イオンの活動度^{*2)}) は今回の測定では一定であるから測定値から得られる $\log\{k(t_2/t_3)\}$ 対 $\log\{(C_B - X)(t_3 t_2/t_1)\}$ のプロットは $-\log(1+X)$ 対 $\log X$ の曲線におさまることになる。この曲線の $C_B \rightarrow 0$ および $C_B \rightarrow \infty$ に対する漸近線の交点の座標から会合定数 K と k_{OD} 値を求めることができる。

活動度係数 t_{\pm} は次のような Debye-Hückel の拡張式を用いて計算した:

$$\log t_{\pm} = -\frac{Az^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + bI \quad (12)$$

この式に対し $A = 0.512$, $B = 0.329 \times 10^8$, $a = 6 \text{ \AA}$, $b = 0.1 z^2$ の各値を用いた。今回の測定試料溶液のイオン強度 (I) は L-酒石酸イオンを含むものが 0.18 から 0.64 まで、フマル酸イオンを含むものについて 0.12 から 0.43 まで変化している。そこですべての測定結果は (12) 式を用いて $I = 0.1$ に補正した。

最初に $(C_B - X)(t_3 t_2/t_1) = C_B(t_3 t_2/t_1)$ と $I = 6C_A + 3C_B$ という近似を用いて上のようなカーブフィッティングを行ない K の近似値

*2) $[OD^-]_{\text{tot}}$ は $pD = pH(\text{apparent}) + 0.40$ と $K_w(D_{20}) = 0.160 \cdot K_w(H_{20})$ ¹⁶⁾

の式を用いて apparent pH の値から求めることができる。

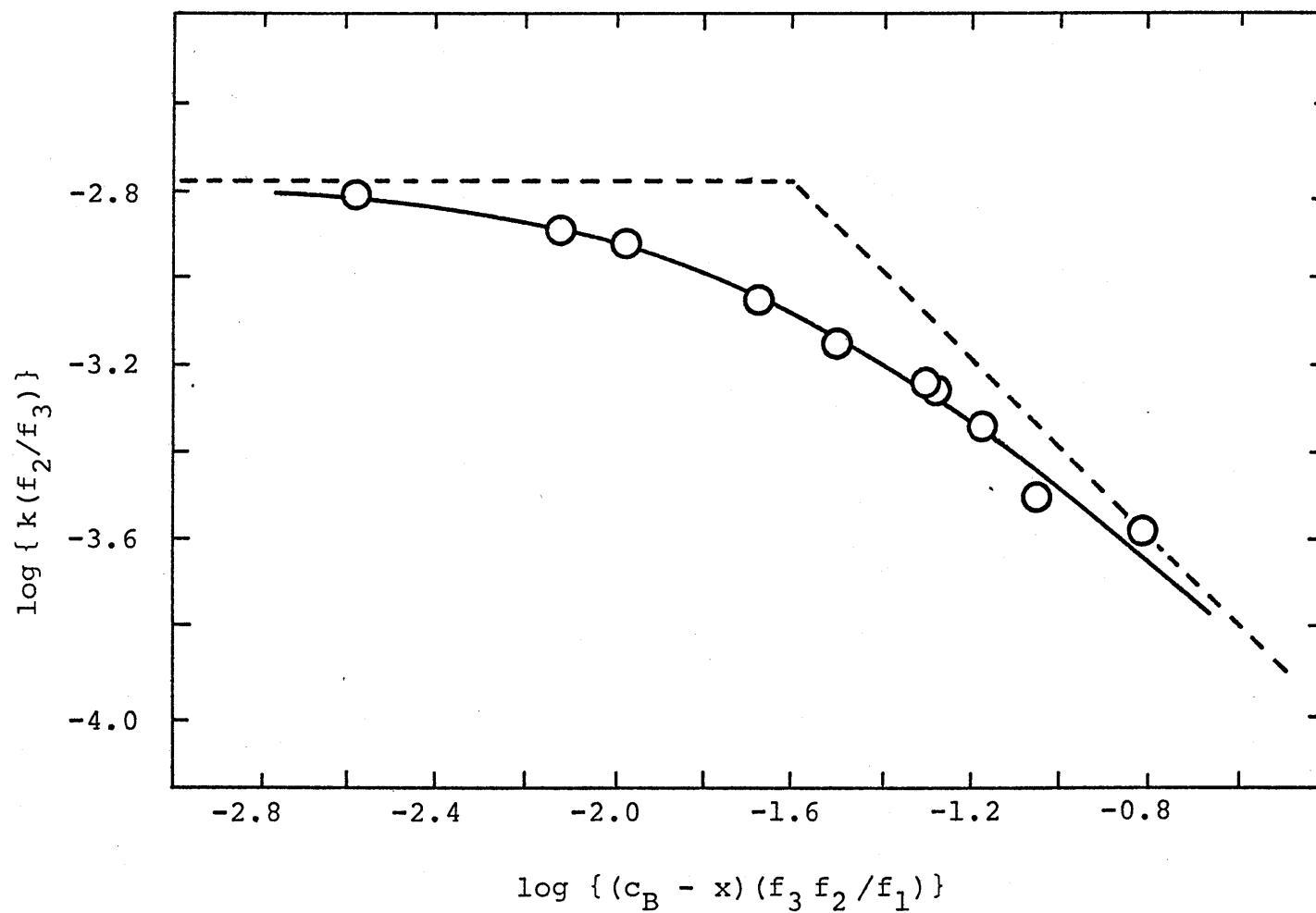


Fig. 4. The curve-fitting for the kinetic data on the Λ -[Co(en)₃]³⁺-L-tartrate(2-) system: ○, experimental values; —, the normalized curve; ---, asymptotes.

を求めた。この K の値を使つて (3) 式からイオン対濃度 x を計算し、 $I = 6C_A + 3C_B - 6x$ により f_1 , f_2 , f_3 を再計算した。補正された $\log \{k(t_2/t_3)\}$ 対 $\log \{(C_B - x)(t_3/t_1)\}$ プロットに對する第二回目のカーブフィッティングを行なうことによつてより近似の高い K の値が得られた。この K 値を用いてさらに上の操作を行ない、第三回目のカーブフィッティングにより新しい K の値を得たが実験誤差の範囲内で前の値と一致した。

Fig. 4 は $\Lambda[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ と L-酒石酸イオンの系の場合に於いてこのよ様な逐次近似のカーブフィッティングを示したものである。また得られた K と k_{00} の値を Table 4 にまとめられている。この表には分光光度法で求められた Ogino⁵⁾ 最近得られた Yoneda³⁾ の値¹⁷⁾ をいっしょに示してある。他の文献値と同様水素交換速度の測定から得られた $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ と L-酒石酸イオンとの会合定数は予期したとおり Λ 異性体の方が大きい。今回得られた会合定数は分光光度法によつて求められた二種の文献値の中間の値を示している。より小さな値を得ている Ogino³⁾ の実験ではイオン強度を一定に ($I = 0.1$) するため過塩素ナトリウムが加えられている。一方、Yoneda³⁾ は L-酒石酸イオン以外の陰イオンを含まない条件で実験を行なつておりイオン強度変化に伴うイオン活動度の補正はほぼ筆者と同様の式を用いて行なつていゝ。(Table 4 の注を参照)。

Table 4. Values of the association constant, K , and the rate constant, k_{OD} , at 25 °C

Ion-pair	K			$10^{-6} k_{OD} / M^{-1} s^{-1}$
	This work	Ogino ^{a)}	Yoneda ^{b)}	This work
$\Lambda + L\text{-tart}(2-)$	40	26 ± 2	55.8 ± 1.4	4.2
$\Delta + L\text{-tart}(2-)$	32	21 ± 2	50.4 ± 1.8	4.1
$\Lambda(\Delta) + \text{fumarate}(2-)$	16			4.5

a) Measured at $I = 0.1$ (adjusted with NaClO_4). (Ref. 5)

b) Corrected to $I = 0.1$ using the equation, $\log f_z = -A z^2 \sqrt{I} / (1 + Ba\sqrt{I})$, with the value of $a = 6 \text{ \AA}$. (Ref. 17)

Yoneda は、 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ と L-酒石酸イオンとの会合定数の Ogino の値が小さいのは ClO_4^- イオンとのイオン会合を無視したこと
に原因があると主張している。筆者の実験においても $[\text{Co}(\text{en})_3]$
 $\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を試料として使ったことにより水溶液中で L-酒石酸イオ
ンのほかに一定量の Br^- イオンが加わっているから、この Br^- が
 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ とイオン会合していると考えられるところから得られた L-
酒石酸イオンとの会合定数はこの影響で少し小さく見積もられて
いるかもしれない。

一方、測定方法が異なることも指摘しなくてはならない点
がある。Λ- $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (あるいは Δ 異性体) と L-酒石酸イオンのイ
オン会合定数を比較してみると、UV スペクトル法では Ogino⁵⁾
とし Norden⁸⁾ によると $K=26(22)$ があるが CD スペクトル
法では Norden は⁸⁾ $K=16(15)$, Yoneda は¹⁸⁾ $K=13(11)$ (ここにオ
キコ内の値は Δ 異性体に対するものである) の値を与えており CD
スペクトル法では UV スペクトル法に比べ一様にかなり小さな
会合定数が得られる。よって、測定方法が異なることは単純に
比較できないかもしれない。

$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ と L-酒石酸イオンの会合定数はフマル酸イオンとの
それと比べ約二倍大きいのが、前に述べたように $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ と水
素結合する際に L-酒石酸イオンの方が構造的に有利であることに

帰因するのぞあろう。

Palmer と Basolo は酢酸バッファー中における $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の水素交換反応に対し $k_{\text{OD}} = 2.4 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の値を与えている。¹⁹⁾ この値と比較して今回得られた $k_{\text{OD}} = \sim 4.3 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ は少し大きいのが、 OD^- イオンの濃度を求める方法が両者の間で異なっていることを考慮するとほぼ一致しているといえるであろう。

3. ^{13}C NMR の化学シフトにおけるイオン会合の影響

水溶液中の錯イオンの NMR においてある原子のシグナルの化学シフト値は、このイオンをとりまく種々の外的な環境の変化に伴って変わることが知られている。その原因の一つに錯イオンのイオン対形成の影響が考えられる。たとえば Martin と Fung は ^{59}Co NMR の化学シフト値の測定から $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ とリン酸イオンの間のイオン会合を研究した。²⁰⁾ すなわち彼らは水溶液中で共存するリン酸イオンの濃度が増加するにつれて $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の ^{59}Co NMR シグナルが高磁場側にシフトしていくことを見出した。そして、このシフトは $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ とリン酸イオンの会合によるものであると仮定して ^{59}Co の化学シフト値の測定結果の解析からこれらのイオン間の会合定数を求めた。この会合定数は他の方法で

得られた値と比べて妥当なものであったことから上述した高磁場側へのシフトはイオン対形成によるものであると推定される。一方、同様の測定において共存する塩素イオン濃度を増加させた場合にも ^{59}Co シグナルはシフトする傾向を示したがシフトの方向はリン酸イオンの場合とは逆に低磁場側である。

他の核の NMR 測定においてもこのような共存塩の濃度増加に伴う NMR 化学シフト値の一致の変化が期待できる。そしてこの測定から目的とする錯イオンと共存イオンの間のイオン対形成に関する知見を得ることのできる可能性がある。そこで本実験ではトリスジアミンコバルト(II)錯体の水溶液に陰イオンを共存させた時の錯体のメチレン基における ^{13}C NMR の化学シフト値変化を測定してイオン対の効果を調べた。

3.1 実験

試料溶液はトリスジアミンコバルト(II)錯体の塩素酸塩水溶液 (0.1 M) に共存させるべき陰イオンのナトリウム塩を 0 から 1.4 M までの濃度範囲で溶かし、作製した。

^{13}C NMR の測定には日本電子製 JNM FX-60 型を用いた。測定条件は以下のとおりである。

測定温度, 35°C (プローブ内の温度); 試料管, 内径 0.5 cm の

内管を挿入した内径 1.0 cm のガラス管; 外部標準, 内管中の D_2O (ロックシグナル用) に溶かしたジオキササン (ただしジオキササンの炭素原子のシフト値が TMS から -67.50 ppm であることを用いてすべての結果を TMS からのシフト値に換算した)

3.2 結果と考察

共存塩の存在しない時と, それぞれ同濃度 (1.0 M) の硫酸ナトリウムと L-酒石酸ナトリウム水溶液に溶かした時の各トリスジアミンコバルト(III)錯体における各炭素原子の化学シフト値を Table 5 に示す。この表の中で α , β は $[Co(en)_3]^{3+}$ の, それぞれ空素原子に結合しているメチレン基と en 分子の中央のメチレン基を示すものである。

硫酸ナトリウムあるいは L-酒石酸ナトリウムを共存させた時メチレン基の炭素原子のシグナルはいずれも明らかに低磁場側にシフトしているのがわかる。しかし L-酒石酸イオンの場合 $[Co(en)_3]^{3+}$ の Λ と Δ 両異性体に対して全く同じ化学シフトおよびシグナルの半値幅を与え, 立体選択性を示さなかった。配位した空素原子に隣接するメチレン基の炭素原子のシフト値を比較すると, 硫酸イオンは L-酒石酸イオンに比べてより大きくそれらの炭素原子のシグナルを低磁場側にシフトさせるといった傾向がみられる。

Table 5. ^{13}C NMR chemical shifts (ppm from TMS) ^{a)}

Complex (0.1 M)		none (H_2O)	Na_2SO_4 (1.0 M)	$\text{Na}_2(\text{L-C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ (1.0 M)
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	$-\text{CH}_2-$	45.68	45.93	45.89
<i>fac</i> - $[\text{Co}(\text{pic})_3]^{3+}$	$-\text{CH}_2-$	50.95	51.08	51.06
<i>chel</i> ₃ - $[\text{Co}(\text{pn})_3]^{3+}$	$-\text{CH}_3$	17.49	17.99	17.98
	$-\text{CH}_2-$	51.28	51.33	51.51
	$-\text{CH}-$	55.29	55.29	55.26
		55.40		
$[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$	$-\text{CH}_2-(\alpha)$	38.74	38.83	38.80
	$-\text{CH}_2-(\beta)$	25.46	25.46	25.59

a) All values are negative (downfield shift).

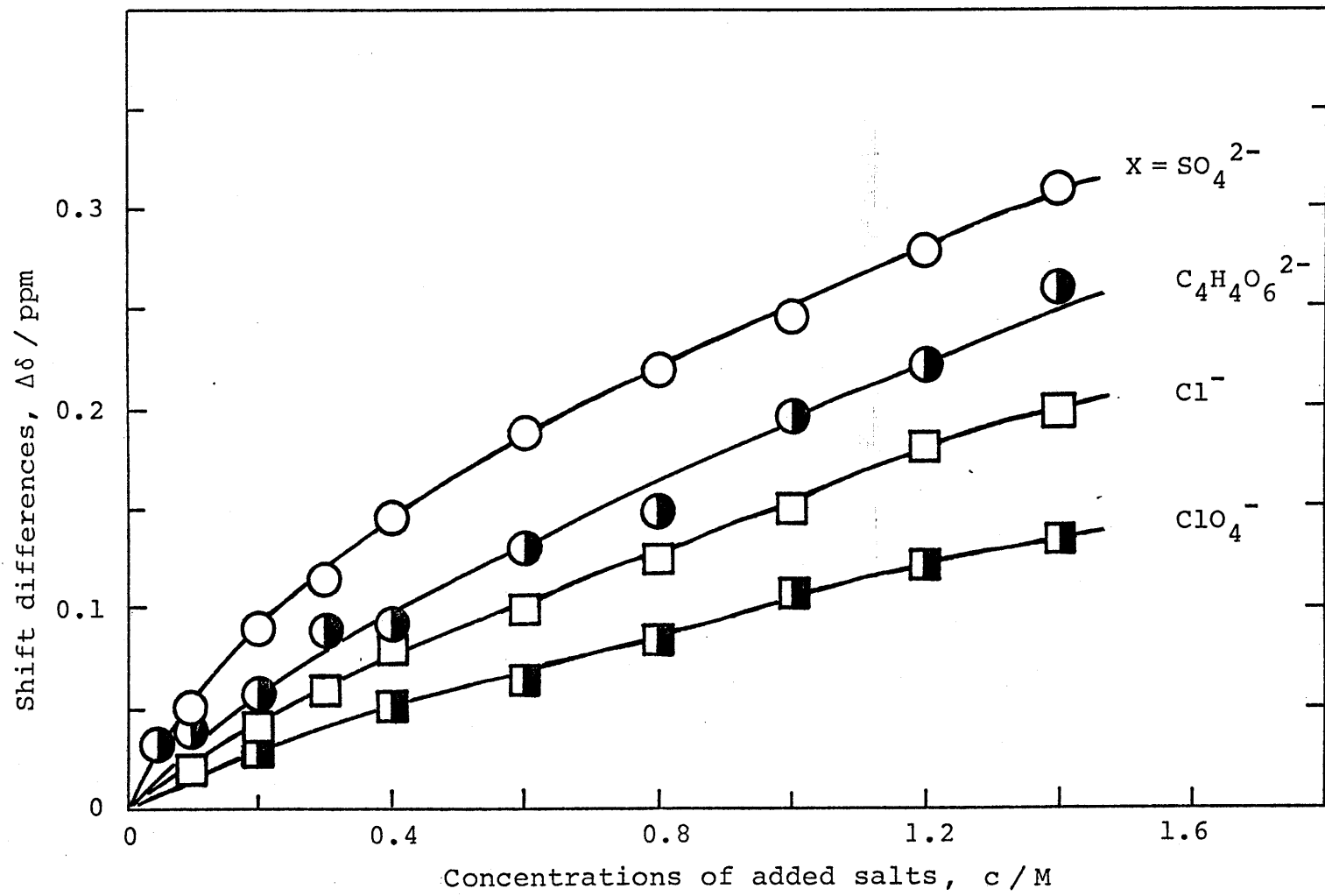


Fig. 5. Effects of the concentration of added salts (Na_nX) on chemical shift differences of $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$.

このこととささるにはつきり示すものが Fig. 5 である。この図は $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ のメチレン炭素原子の化学シフト値の、共存イオン濃度に対する依存性を示すものである。わずかの塩の場合も添加イオンの濃度が増加するにつれてより低磁場側にシフトしてゆき、この図では示さぬといないが一定濃度以上で一定値となる。

Ogino によれば $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ と硫酸イオンの会合定数は L-酒石酸イオンとのそれと比べて二倍ほど大きいこと、⁵⁾ として

Katayama によれば過塩素酸イオンは $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ とイオン会合するとしても会合定数は塩素イオンとのそれと比べて小さいこと²⁾ を考慮すると今回の ^{13}C NMR の実験で観測された $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の化学シフトに対する共存塩の効果は主として $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ と問題となつてゐる陰イオンとのイオン対形成によるものであると考へらる。としてイオン会合度の高いものほど、いいかえれば安定なイオン対を形成するものほど大きな低磁場側シフトを示すと考へらる。

Table 5 からわかるように $\text{fac-}[\text{Co}(\text{pic})_3]^{3+}$ および $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ の窒素原子に近いメチレン炭素原子のシグナルは硫酸イオンあるいは L-酒石酸イオンが共存する場合に低磁場側へのシフトは比較的小さくかつ硫酸イオンと L-酒石酸イオンとで余り差は存り。このことはこれらの錯体と硫酸イオンあるいは L-酒石酸イオンとの

会合度が比較的低いことを示しているのかもしれない。この推定は次の項で述べるカラムクロマトグラフィーにおけるこの種の錯体の挙動からの推定とも一致する。

4. SP-セアデックスカラムクロマトグラフィー

における溶離順とイオン会合の関係

SP-セアデックスは架橋されたデキストランにスルホプロピル基が導入されたものであって強酸性陽イオン交換体の一種である²²⁾。これを担体(固定相)とするカラムクロマトグラフィーは陽イオン交換クロマトグラフィーである。

このクロマトグラフィーによって同電荷の陽イオンの混合物を分離することを見た場合、まず目的とする陽イオン混合物をカラム上部に吸着させ、電解質水溶液を溶離液として流す。この時このように吸着各陽イオンにおいて溶離液中の陰イオンに対するイオン対形成能が異なるれば、イオン対形成能の大きな陽イオンほどイオン会合に伴ってみかけ上の陽電荷が減少することになる。この結果この陽イオンは陽イオン交換基に対する吸着能の低下のために溶離速度が増加すると考えられる。このようなイオン会合と溶離順の関係は、トリスジアミンコバルト(II)錯体に限れば SP-セアデ

タクスカラムを用いたクロマトグラフにおける次のような結果からも確かめられる。

i) $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ を 0.2 M 硫酸ナトリウムと 0.2 M L-酒石酸ナトリウムのそれぞれで溶離する時 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ を溶離させるのは 0.2 M 硫酸ナトリウムより 0.2 M L-酒石酸ナトリウムの順である²³⁾、この溶離順は前にすでに述べたように $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ とこの陰イオンの会合定数の大きさの順⁵⁾ と一致する。

ii) また 0.2 M L-酒石酸ナトリウムを溶離液とする場合には $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ のバンドは完全に二つに分かれる、すなわち光学異性体に分けられる²³⁾。この時この異性体の溶離順は Λ 異性体より Δ 異性体であり、この場合も溶離液中の L-酒石酸イオンとの会合定数の大きさの順と一致する。

iii) $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{3+}$ を 0.15 M L-酒石酸ナトリウムで溶離すると三種の幾何異性体に分けられ、これらの溶離順は *sym-facial*, *unsym-facial* より *mer* 異性体である²⁴⁾。0.15 M 硫酸ナトリウムあるいは 0.1 M リン酸ナトリウムで溶離した場合にも同様な分離の様子と溶離順を与える。一方、この異性体とリン酸イオンとの会合定数の大きさの順は *sym-facial*, *unsym-facial* より *mer* 異性体である²⁵⁾ やはり溶離順と対応する。

これらのことからトリスジアミンコバルト(III)錯体あるいはこれ

と類似した錯陽イオンを比較する時溶離液中の陰イオンとの会合度が高いものほど溶離速度が高いといえるであろう。特に酸素酸イオンのように水素結合能力の大きい陰イオンが、立体選択性の有無を別にしてこれらの錯陽イオンに対しておたがいに類似した挙動を示すことから、安定な水素結合を形成できるか否かがイオン会合に大きく寄与していると考えられる。

これらのことに基づいてイオン会合におよぼすトリスジアミンコバルト(Ⅳ)錯体の構造とリキルアミノ基の水素の配向との関係を溶離状況から求めることを試みた。

4.1 実験

構造のちがうこれらのトリスジアミンコバルト(Ⅳ)錯体をそれぞれほぼ同量に含む混合物を SP-セフデックスカラム ($\phi 1.5 \times 77 \text{ cm}$) の上部に吸着させて 0.16 M 硫酸ナトリウムで溶離した。カラムからの溶出液は約 6 ml ごとくフラクションを採取して吸光度を測定して溶離曲線を得た。 $[\text{Co}(\text{pm})_3]^{3+}$ の各異性体と $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ は光学異性体 (1 異性体) を用い、溶出液の CD スペクトルの測定によつて溶離帯をこれらの各錯体および各異性体に帰属した。また溶離帯の重なるものについては同一条件下で別々に溶離を行い溶離曲線を得た。

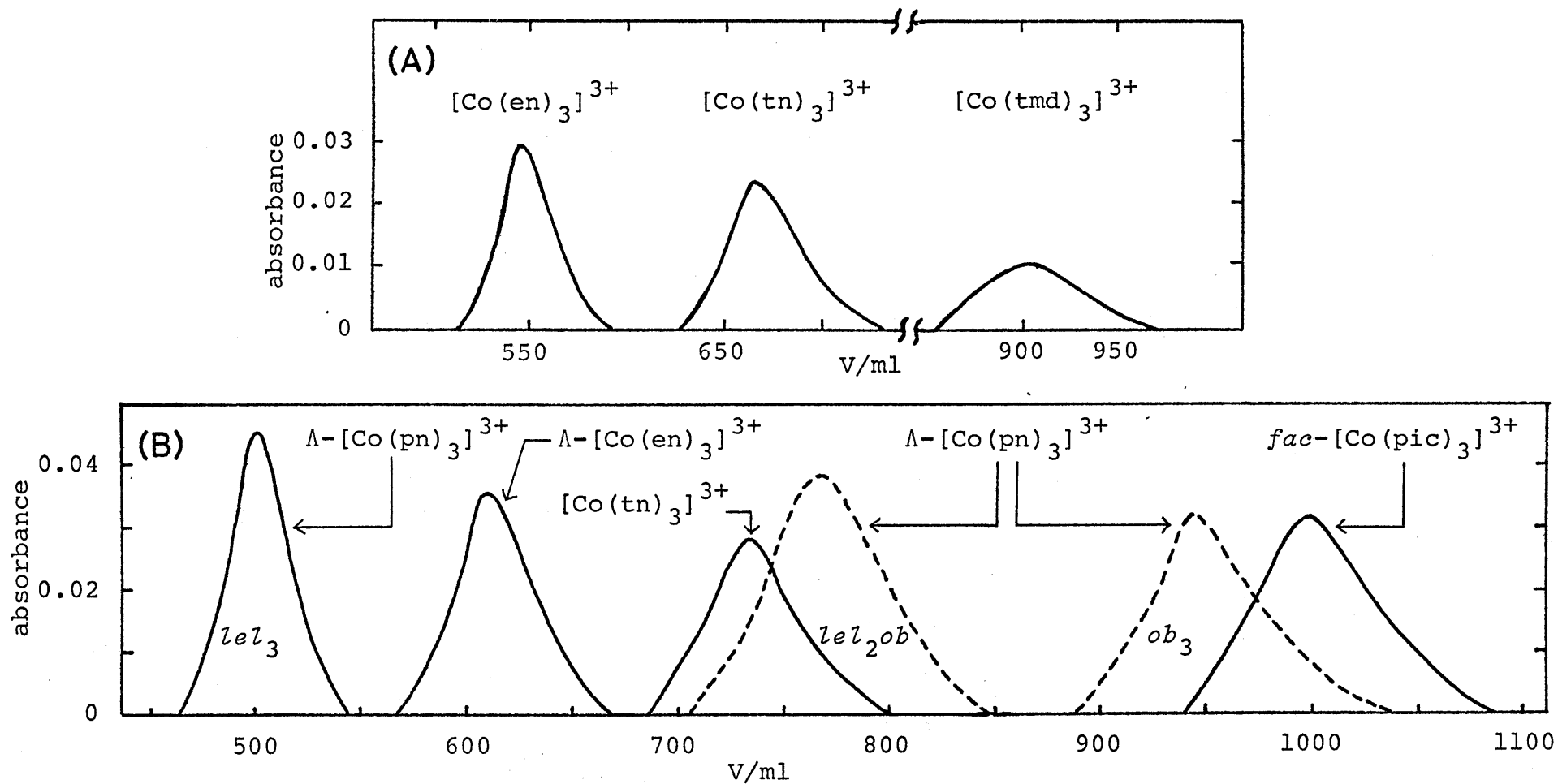


Fig. 6. Elution orders of $[\text{Co}(\text{diamine})_3]^{3+}$ eluted with acidified 0.16 M Na_2SO_4 (pH 2~3) (A) and with 0.16 M Na_2SO_4 (B) on a SP-Sephadex column ($\phi 1.5 \times 77$ cm).

一方, $[\text{Co}(\text{tmd})_3]^{3+}$ 錯体は中性溶液中でも分解しにくく、
 硫酸酸性 (pH 2~3) とした 0.16 M 硫酸ナトリウムでの場合と
 同じカラムで溶離を行なった。この時中性である 0.16 M 硫酸ナト
 リウムを溶離液として用いた場合と比較するために $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ と
 $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ の錯体も同時に混合して溶離を行なった。

4.2 結果と考察

得られた溶離曲線を Fig. 6 (A), (B) に示す。(A) と (B) で共通に溶
 離された $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ と $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ の (A), (B) における溶離位置の比較
 から、溶離液を硫酸酸性とした場合にも錯体間の溶離順の相対的
 な関係はほぼ同様であるといえよう。よって $[\text{Co}(\text{tmd})_3]^{3+}$ が中性
 の 0.16 M 硫酸ナトリウムで溶離できるとすればこの溶離順は
 $[\text{Co}(\text{pm})_3]^{3+}$ (ob_3 異性体) とだいたい同じであると考えられる。

ここぞ用いた錯体はいずれも三回軸あるいは擬似三回軸を有す
 るのであり、この軸の方向に伸びるあるいは比較的にこの方向に
 向いている三本の N-H の組を二組あるいは一組 ($\text{fac}-[\text{Co}(\text{pic})_3]^{3+}$ の
 場合) もとっている。 $\Lambda-[\text{Co}\{(\text{t})\text{pm}\}_3]^{3+}$ (lel_3)⁴⁾, $\Lambda-[\text{Co}\{(\text{t})\text{pm}\}_2\{(\text{t})\text{pm}\}]^{3+}$ ($lel_2 ob$)²⁶⁾ として $\Lambda-[\text{Co}\{(\text{t})\text{pm}\}_3]^{3+}$ (ob_3)²⁶⁾ はそれぞれメチル基がエカ
 トリアル位にあるという構造的な要請のためキレート環のコンフォ
 -メーション (配座) が固定される。そのため lel_3 異性体では三

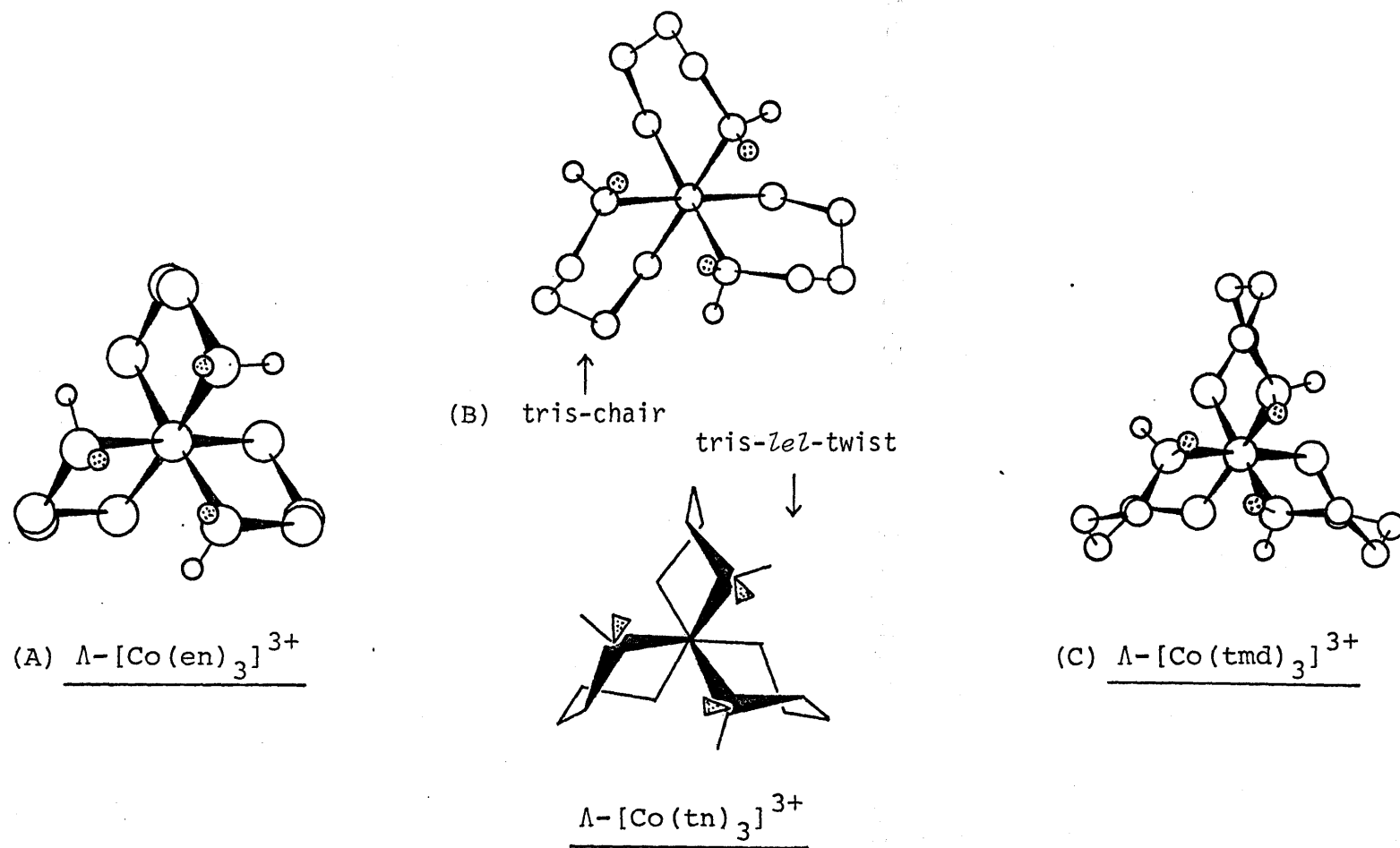


Fig. 7. Perspective views of Λ -[Co(diamine)₃]³⁺ determined by the X-ray analyses, except for the tris-lel-twist form of Λ -[Co(tn)₃]³⁺.

本の N-H が平行な方向からずれる構造をとる。[Co(en)₃]³⁺ はキレート環のコンフォーメーションが *lel* 配座をとる場合には [Co(pm)₃]³⁺ の *lel*₃ 異性体と同様三本の N-H は三回軸とほとんど平行であるが (Fig. 7(A)),²⁷⁾ 後者に比べキレート環のコンフォーメーションの *lel* 構造と *ob* 構造との間のエネルギー差が小さく必ずしも *lel* 構造に固定されることはない。一方, [Co(tmd)₃]³⁺ 錯体の場合 X線結晶解析の結果によると D₃ 対称の構造をとる (Fig. 7(C)).²⁸⁾ ドライディング分子模型による考察でも最も安定なものはやはりこの構造であり, かつこの場合キレート環のコンフォーメーションの自由度もかなり小さいようにみえるから水溶液においてもこの構造が保持されると思われる。さうぞ述べた三本の N-H の組は三回軸に対する平行性はちよくなるとあり, このような三回軸に平行な方向からずれるは [Co(en)₃]³⁺ に比べ大きく Λ -[Co(*l*-pm)₃]³⁺ (*ob*₃) と同様ほどになるといえる。

結局このことと溶解順と比較してみるとより対称が存在していることがわかる。すなわち, トリスジアミンユバルト(Ⅳ)錯体の場合三回軸に対してより平行性のよい三本の N-H の組をもつものほど溶解速度が大きいといえる。この錯体では三回軸方向から接近する硫酸イオンと三本の N-H がおそろしく同時に水素結合することによりイオン対を形成するものと思われる。さう故に

3本のN-Hにおける三回軸方向への平行性が安定なイオン対形成の、一つの大きな条件であると考へられる。

$\text{fac-}[\text{Co}(\text{pic})_3]^{3+}$ 錯体の場合溶離速度が非常に小さいことも上の考へによく説明できる。この錯体には擬似三回軸方向に向ける3本のN-Hの組は一つの組である。SP-セオデックスイオン交換体は硫酸イオンと類似するスルホン基をもつものがあるからこの錯体はこゝろ3本のN-Hの存在する三回軸方向の一つの側において吸着してゐると考へられる。さうであるば溶離液中の硫酸イオンとは安定な水素結合を伴なうところの弱いイオン結合(イオン結合)しかできないこととなる。なせならこの錯体の三回軸方向のもう一方の側にはピリジン環が存在してゐるからである。このためイオン交換体への吸着は弱まりにくくしたが、溶離は遅くなるであらう。

$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 錯体の水溶液中での構造あるいはイオン結合に関しては第二章のところでまとめて述べることにする。

トリスジアミンユバルト(Ⅳ)錯体における三回軸方向に突き出た3本のN-Hの平行性が水素結合を通しての硫酸イオンとのイオン対形成において重要であるという事は、水素結合するため可能な部位が一分子内に三個所以上存在する他の陰イオン(特に多価イオン)に対しても同様であると考へられる。

L-酒石酸イオンとのイオン対形成はこのことはトリスジアミンコバルト(Ⅳ)錯体の光学異性体間の立体選択性のさがないにも重要な影響を及ぼしているであろう。たとえばSP-セファデックスカラムクロマトグラフ法において硫酸ナトリウム水溶液により早く溶離されることの $[Co(pn)_3]^{3+}(del)_3$ と $[Co(en)_3]^{3+}$ 錯体は、L-酒石酸ナトリウム水溶液を溶離液として分割を試みた場合他のトリスジアミンコバルト(Ⅳ)錯体と比べて効率よく達成されるという事実はこの推定をうまうすようにみえる。

5 トリスジアミンコバルト(Ⅳ)錯体のCD

スペクトル変化における立体選択性

トリスジアミンコバルト(Ⅳ)錯体の水溶液中のCDスペクトルは共存するイオンによつては大きく変化することが知られている。

Mason はトリスエチレンジアミンコバルト(Ⅳ)錯体あるいはトリスプロピレンジアミンコバルト(Ⅳ)錯体について、各種の陰イオンを共存させた場合の一連のCDスペクトル変化を調べた。²⁾ こ

れは五員環トリスキレート錯体においてハロゲン化物イオン等低電荷のものはほとんどCD変化を示さないが、99種の陰イオンたとえばリン酸イオン、硫酸イオン、亜セレン酸イオンは大きなC

D変化とγ-吸収帯に対応するCDスペクトルに与えることを見出した。同様のCDスペクトル変化はSmithとDouglasによっても観測されたが、彼らはまた $[\text{Co}(\text{gly})(\text{en})_2]^{2+}$ 錯体も同様のCDスペクトル変化を示すことを確かめた。²⁹⁾

一部の例外があるが上で述べたCDスペクトル変化はγ-吸収帯(正八面体場における $T_{1g} \leftarrow A_{1g}$ の遷移による吸収帯)に対応するCDスペクトルにおいて低波数側のE成分の比較的小さな強度減少と高波数側にある A_2 成分の大きな強度増加とこのような特徴がある。99数のトリスジアミンコバルト(II)錯体についてこのようなCD変化は観測されおり、逆に硫酸イオン、リン酸イオン、亜セレン酸イオンを共存させた時のCDスペクトル変化から経験的に A_2 成分の帰属に應用されおるほどである。

MasonとNormanはこのようなCD変化の原因として錯陽イオンと酸素酸イオンの間での水素結合を伴うイオン対形成を考えた。²⁾ すなわち五員環キレートをもつトリスジアミン錯体にtrigonalあるいはtetrahedralな酸素酸イオンを加えた場合、キレート環による立体障害の少ない三回軸方向からここのイオンが接近し、 d_{32} 型配座をとることによつて錯体の三回軸と平行にのびた三本のN-HとN-H...O型の水素結合を同時に大きくするというのである。

X線結晶解析の結果によると $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ は結晶中では初期の配

座解析からも予想されるように³⁰⁾ 三つのエチレンジアミンのキレート環が del 配座をとっている (Fig. 7)²⁶⁾。新しい配座解析の結果では del_3 型と del_2 型とはほとんど同じくその安定性をもとと考へるべきであり、³¹⁾ 水溶液中ではむしろ del_2 型配座のものが多く存在するといわれている。³²⁾ しかしリン酸イオンを共存させた状態では del_3 型配座の方が主要成分となる。³³⁾ また, $[Co(en)_3]_2(HPO_4)_3 \cdot 9H_2O$ の結晶中では Mason のモデル構造のようにリン酸水素イオン (HPO_4^{2-}) が錯体の三回軸上に位置し二つの酸素原子により水素結合していることとみられる構造が見られたこと、³³⁾ また $Sarneski$ と $Urbach$ は³⁴⁾ $[Co(en)_3]^{3+}$ 錯体を合成、分割してこの CD スペクトルを測定したところこの錯体が $[Co(en)_3]^{3+} - PO_4^{3-}$ イオン対と類似構造をもつモデル化合物があるとの予想がありリン酸イオン共存時における $[Co(en)_3]^{3+}$ の CD スペクトルとよく似た CD スペクトルをえたことから Mason のモデルのように、トリスジアミンコバルト(III)錯体が三回軸方向にのびた三本の N-H を通して酸素酸イオンと水素結合することによりイオン対を形成することは大いにありうることである。しかしこのイオン対形成の結果これほどのように CD スペクトル変化を起すかという点についてはまだ明らかでないがいくつかの原因が考へられている。そのうちの一つにキレート環の配座変化がある。これ

はイオン対形成の際に水素結合に有利な配座をなすコンフォーメーション転換の比較的容易なトリスジアミンキレート環において del_3 型配座に整列することがある(いわゆる del 配座規制)。錯体の三回軸に平行にのびた、三つのキレート環からの三本の N-H が同時にこの方向からの酸素酸イオンの三個の酸素原子と水素結合をなすとすると、これらの N-H が一個づつ三回軸方向への平行性を失う(あるいは構造的に平行な N-H をもたない)ことは上のような水素結合の安定性をなすこととなる。事実、先に述べた溶離順の結果はこのことを確かに示している。

L-酒石酸イオンは酸素酸イオンの一種であり、これを共存させた時に $[Co(en)_3]^{3+}$ はリン酸イオンあるいは硫酸イオンを共存させた時と同様の CD スペクトル変化を起すことが知られている。^{2,5)} そこで L-酒石酸イオンをはじめとしてこれと類似のジカルボン酸イオンを共存させた時の光学活性トリスジアミンコバルト(II)錯体の CD スペクトル変化を比較して検討することにより $[Co(en)_3]^{3+}$ と L-酒石酸イオンのイオン対構造に関する知見を得ることを本実験の主目的とした。

5.1 実験

5.1.1 試薬

$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の光学異性体は2:1:1と同じものを用いた。

$\Lambda(+)_D - [\text{Co}\{(+)\text{pm}\}_3]\text{BF}_3$ と $\Delta(-)_D - [\text{Co}\{(-)\text{pm}\}_3]\text{BF}_3$ は文献に従って合成し分割したものである。³⁵⁾ この2つの異性体の $[\alpha]_D$ 値はそれぞれ $+221^\circ$ と -223° であった。L-タルトラニル酸はMontzkaの方法により合成した。³⁶⁾ 元素分析値(計算値): C, 52.9(53.3); H, 4.89(4.92) N, 6.04(6.22)%。その他の試薬は市販の特級品を用いた。ジカルボン酸類はナトリウム塩を利用できるものはそのまま用いたが、 α -ソ-酒石酸とL-タルトラニル酸は必要に応じて当量の水酸化ナトリウムを加えて中和して用いた。

5.1.2 CDスペクトル変化の測定

ジカルボン酸イオンを0から0.1Mまでの濃度で含む一連の水溶液に錯体の光学異性体(臭化物)を0.01Mの濃度で溶かした試料溶液を作製した。これらの試料溶液について1cm石英セルを用いて $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の室温中で第一吸収帯のCDスペクトルを測定した。測定装置には日本分光ORD/UV 5を用いた。

5.2 結果

$\Lambda - [\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 水溶液の第一吸収帯に対応するCDスペクトルをFig. 8(b)に示す。実線は臭化物水溶液のCDスペクトルである。よく知らぬことのように $T_{1g} \leftarrow A_{1g}$ の遷移に対応するものがあり、

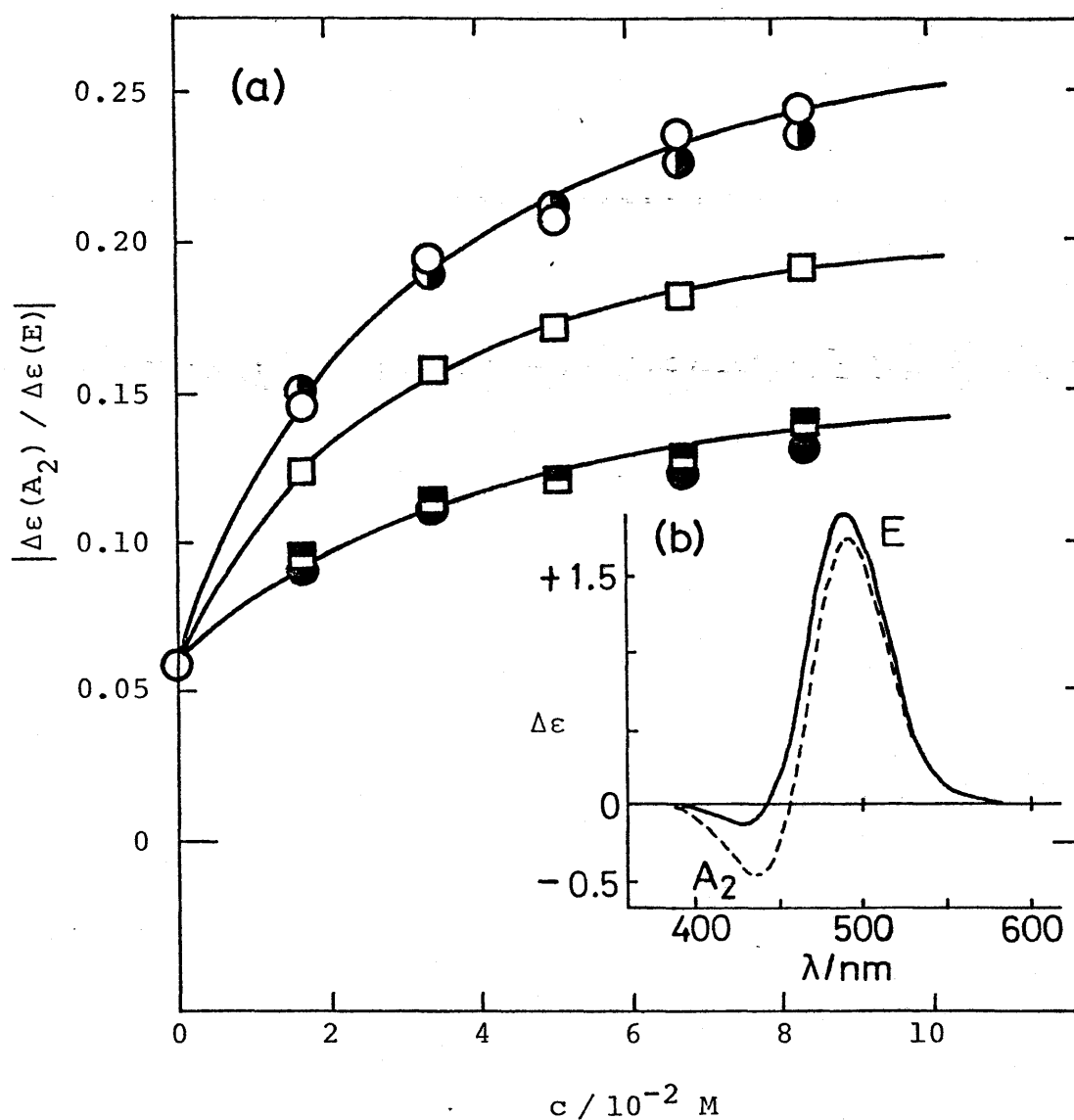


Fig. 8. Effects of the concentration of added dicarboxylate ions (X^{2-}) on the $|\Delta\epsilon(A_2) / \Delta\epsilon(E)|$ values of Λ - and Δ -[Co(en)₃]³⁺ (0.01 M) (a). \bigcirc : Λ , X=L-tartrate. \square : Δ , X=L-tartrate. \odot : Λ and Δ , X=*meso*-tartrate. \blacksquare : Λ and Δ , X=L-malate. \bullet : Λ and Δ , X=succinate. CD spectral change of Λ -[Co(en)₃]³⁺ (b): —, Λ -complex in water: ---, Λ -complex in 1.0 M sodium L-tartrate solution.

Table 6. Values of $|\Delta\epsilon(A_2) / \Delta\epsilon(E)|$ in the absence and presence of carboxylate and other anions^{a)}

Anion	$\Lambda\text{-[Co(en)}_3\text{]}^{3+}$	$\Delta\text{-[Co(en)}_3\text{]}^{3+}$
none	0.06	0.06
bromide	0.06 ± 0.01	0.06 ± 0.01
fumarate(2-)	0.09	0.09
succinate(2-)	0.14	0.14
<i>meso</i> -tartrate(2-)	0.23	0.23
L-tartrate(2-)	0.24	0.19
H(L-tartrate)(1-)	0.19	0.15
H ₂ (L-tartrate)	0.06 ₇	0.07 ₀
L-malate(2-)	0.14 ₈	0.14 ₀
L-tartranilate(1-)	0.16	0.12

	$\Lambda\text{-[Co}\{(+)\text{pn}\}_3\text{]}^{3+}$	$\Delta\text{-[Co}\{(-)\text{pn}\}_3\text{]}^{3+}$
none	0.30	0.30
succinate(2-)	0.41	0.41
L-tartrate(2-)	0.62	0.50

a) The concentrations are 0.01 M in the complexes and 0.084 M in the added anions.

長波長側の正のCDピークはE成分に、短波長側の負のCDピークはA₂成分に帰属される。これらのピークは実際のEとA₂成分の強度比のものさあらしめるのではなく、約500 cm⁻¹はなれに存在するほぼ同強度(Δεとして約15)の異符号のE成分とA₂成分の打ち消し合った結果のこりの成分が溶液中のCDスペクトルとして観測されるのである。³⁷⁾

この図の点線を示したものは水溶液にL-酒石酸イオンが共存した時のCDスペクトルである。ジカルボン酸イオンを水溶液中に含む時、強度変化の程度の差はあるがすべて同様の傾向のスペクトル変化が起こる。また、E成分の強度が減少し、A₂成分の強度が増加する。このようなCDスペクトルの強度変化は添加するイオン濃度に依存する。そこで強度変化の比較を容易にするためにCDスペクトルのA₂成分の極大値とE成分の極大値との比(|Δε(A₂)/Δε(E)|により表す)をとり、これを添加したL-酒石酸イオンと同一の骨格をもつジカルボン酸イオンの濃度に対してプロットしたものがFig. 8 (a)である。またTable 6は光学活性トリスジアミンコバルト(III)錯体に一定濃度でジカルボン酸イオンおよび他のイオンを加えた時の測定値をまとめたものである。

L-酒石酸イオンは[Co(en)₃]³⁺のΛ異性体に対してΔ異性体と比べ大きな変化をよき水素交換と同様CDスペクトル変化におい

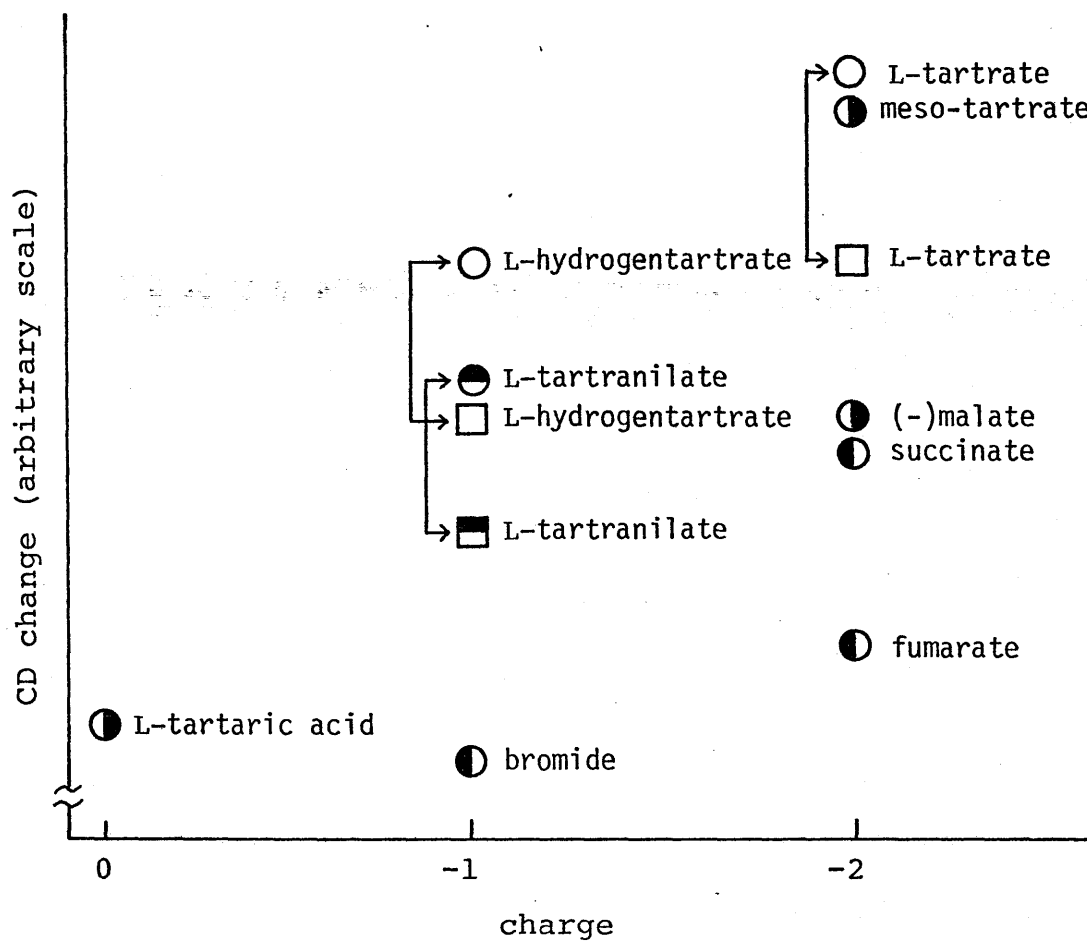


Fig. 9. Dependence of CD change ($|\Delta\epsilon(A_2)/\Delta\epsilon(E)|$) of $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ on the charges of the added anions. A pair of symbols connected with an arrow are for the enantiomers: Λ , circle; Δ , square.

こも立体選択性を示すがL-酒石酸, $H_2(L-C_4H_4O_4)$, このものは臭素イオンと同様ほとんどCDスペクトル変化に寄与せず, 従って立体選択性も示さない。光学活性なL-リンゴ酸イオンはコハク酸イオンと同様の比較的小さなCD変化だけを与えて立体選択性を示さない。一方, X-酒石酸イオンは立体選択性をもよく示さないが注目すべきことにL-酒石酸イオンの $\Lambda-[Co(en)_3]^{3+}$ に対する効果とほとんど同じくさいのCD変化を与える。L-酒石酸イオンの一つのカルボキシル基が酸アニリドに置換された構造をしていゝるL-タルトラニル酸イオン(-1価)はTable 6からわかるように明らかに立体選択性を示している。L-酒石酸水素イオン(-1価)もほぼこれと同様のCD変化と立体選択性を与える。しかしこれらの両イオンともL-酒石酸イオンに比べて同濃度において与えるCD変化の大きさはほぼ2/3である。これはおもしろくこれらのイオン間の電荷のちがいに由来するものがある。そこでこのことを明らかにするためにTable 6中の $[Co(en)_3]^{3+}$ に関する $|\Delta\epsilon(A_2)/\Delta\epsilon(E)|$ の値をたゞ軸にとつてイオンの電荷ごとに分けずプロットしたものがFig. 9である。この図からL-タルトラニル酸イオンとL-酒石酸水素イオンは $[Co(en)_3]^{3+}$ の Λ 異性体と Δ 異性体に対してL-酒石酸イオンに匹敵する立体選択性を示すことがわかる。

$\Lambda-[Co\{(+)\text{pm}\}_3]^{3+}$ と $\Delta-[Co\{(-)\text{pm}\}_3]^{3+}$ はCDスペクトル変化に関し

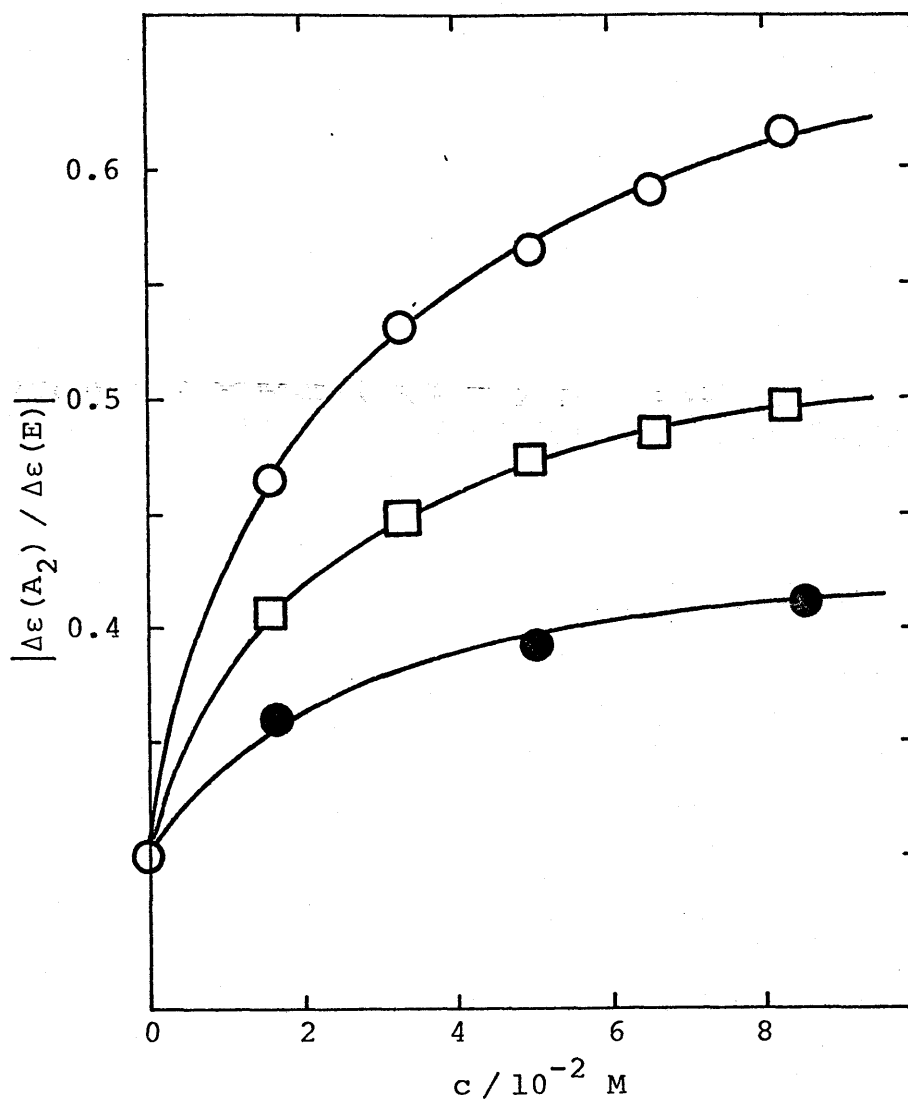


Fig. 10. Effects of the concentration of added L-tartrate and succinate ions on the $|\Delta\epsilon(A_2) / \Delta\epsilon(E)|$ values of Λ -[Co{(+)pn}₃]³⁺ and Δ -[Co{(-)pn}₃]³⁺ (0.01 M).
 ○ : Λ , L-tartrate. □ : Δ , L-tartrate. ● : Λ and Δ , succinate.

Λ -[Co(en)₃]³⁺ と Δ -[Co(en)₃]³⁺ の場合のミキと同様の傾向を示した。測定結果を Fig. 10 と Table 6 に示した。これらの錯体の L-酒石酸イオンに対する立体選択性は [Co(en)₃]³⁺ との類似性により全く同様に説明できると考えられる。

5.3 考察

酒石酸イオンは一分子中に二つのカルボキシル基と二つの水酸基をもっており、これらの酸素原子はいずれも錯体の N-H と水素結合が可能である。トリスジアミンコバルト(Ⅲ)錯体において、問題となる二つの N-H 以外の N-H はいずれも三回軸方向に対してほとんど直交する方向に配向しているからこれらの N-H は三回軸方向からの陰イオンに対して水素結合には関与しないと考えられる。そこで、酒石酸イオンが水素結合する時二通りの可能性がある。第一の方法は二つのカルボキシル基と一つの水酸基とにより、第二の方法は二つの水酸基と一つのカ

ルボキシル基とにより水素結合を行う可能性がある。これらのうちどちらがあるかを実験結果から考察することにする。

臭化ナトリウムと酒石酸自身(非解離のもの)はほんの少く CD 変化をひき起こすだけであることからカルボキシル基の解離したものが(すなわち -COO⁻) CD 変化をひき起こすために必要

がある。構造的に、同時には二つのカルボキシル基が水素結合にあずかれないフマル酸イオンは水素交換反応の測定結果から予測されるように小さなCD変化をよそひのせがあるが、二つのカルボキシル基が水素結合が可能だと思われコハク酸イオンはフマル酸イオンよりは大きなCD変化を示した。L-リンゴ酸イオンは水素結合可能なものとして二つのカルボキシル基と一つの水酸基を有している。しかしコハク酸イオンと同様のCD変化を示すのせがある。

これらの結果からカルボキシル基がトリスジアミンコバルト(II)錯体のCDスペクトル変化に主要な働きをしていることを示しているように見える。しかしながら、L-酒石酸水素ナトリウムを加えた時にはさらに大きなCD変化をきたしている。このL-酒石酸水素ナトリウム水溶液のpHは約3.4である。このpHでは酸解離定数から計算すると酒石酸水素イオン64%、酒石酸(非解離のもの)30%、そして酒石酸イオン6%である。このうち酒石酸自身はCD変化に寄与しないし、解離した酒石酸イオンはもろからこへによる寄与も無視できるであろう。だから上のような大きなCD変化はL-酒石酸水素イオン(-1価)によつてきたとみられる。この場合にL-酒石酸イオンに匹敵する立体選択性を $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の各異性体に対して示すから、L-酒石酸イオ

ンの二つ目のカルボキシル基は $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ との水素結合によつて
 存在する、立体選択性によつて重要なものでは無いであろう。^{*3)}

L-酒石酸イオンを共存させた時に ϵ 12特に錯体が1異性体の時
 にも ϵ 12とも大きなCD変化が起こること (Fig. 9), ϵ 12この酒
 石酸イオンはリンゴ酸イオンに二つ目の水酸基を導入した構造が
 あることを考えると結局二番目の水酸基がイオン会合に ϵ 12 C
 Dスペクトルを大きく変化させることに重要な役割を演じている
 ことになる。

かくしてL-酒石酸イオンにおいて二つの水酸基と一つのカルボ
 キシル基の酸素原子が、*del*型配座をとつたトリスジアミンコバ
 ルト(II)錯体の問題となる ϵ 12三本のN-H基と水素結合して ϵ 12
 二つのイオン対構造が推定される。

このイオン対モデルは立体選択的CDスペクトル変化を十分説
 明することが出来る。 Fig. 11はL-酒石酸イオン存在下に関連イオ

*3) このことは次のような実験事実からも支持される。すなわち、
 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ は前に ϵ 12述べたようにSP-セフテックスカラム (ϕ 1.2
 $\times 100 \text{ cm}$) で、0.15 M L-酒石酸ナトリウムを溶離液として用いて
 完全分離出来るが(光学異性体に対応する二つのバンドに分かれ
 る)が、²³⁾ この時 0.32 M L-酒石酸水素ナトリウムを用いて ϵ 12
 同様に分離出来ることを筆者らは見出した (Fig. 30 (B)).³⁸⁾

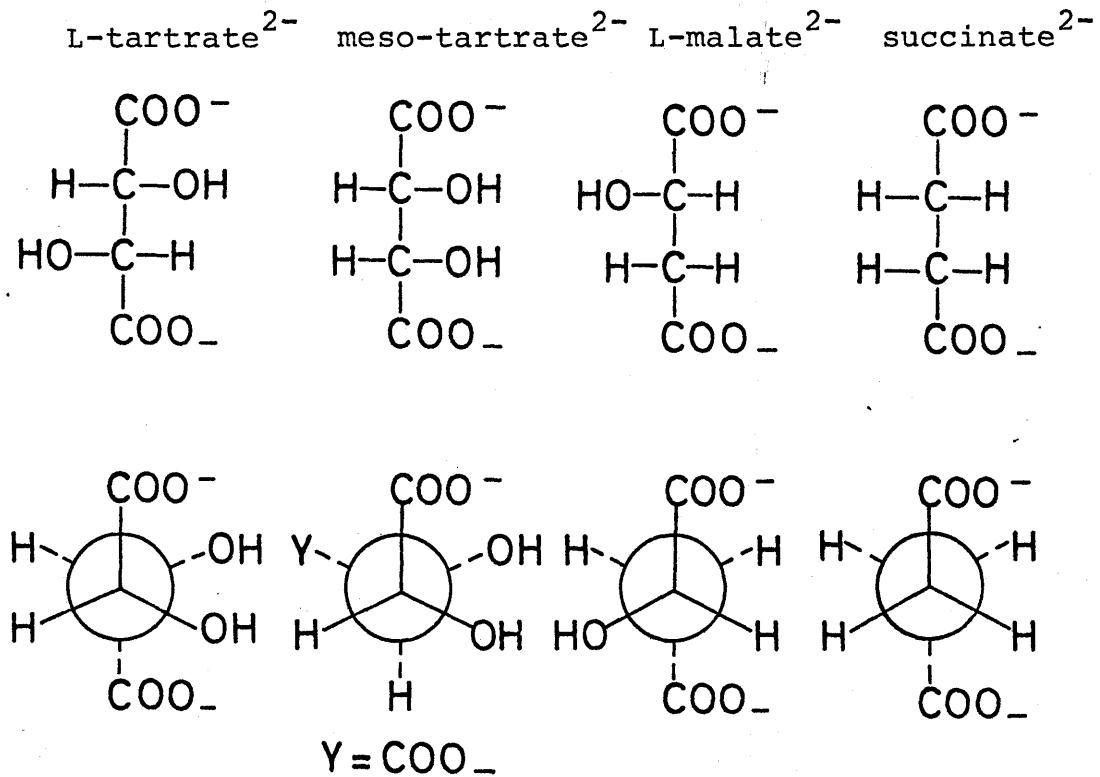


Fig. 11. Schematic representation of the structures of tartrate and related ions.

ンの構造を示したものである。L-酒石酸イオンの COO^- , OH とし
 て OH 基が時計回りの方向に配列している。このことが Λ 異性体
 に対し大きな CD 変化をひきおこし（かつ立体選択性に寄与して
 いるとすると、L-酒石酸水素イオンとL-タルトラニル酸イオンは
 この配列に関してL-酒石酸イオンと全く同様であるからトリスジ
 アミンユバルト(四)錯体に対し当然立体選択性を保持しているご
 ちろう。X-酒石酸イオンは二種の不斉炭素原子 (R と S) を持
 ち、 S 配置の炭素原子に結合したオルボキシル基と水素が入
 り、 R 配置の炭素原子に結合した COO^- と OH が入る。さうご
 ちから Fig. 11 でおかすように時計回りの COO^- , OH , OH の配
 列に関してL-酒石酸イオンと変ることなくL-酒石酸イオン
 と同様 Λ 異性体に対し大きな CD 変化を与える。また Δ 異性体
 に対しは上とは逆に S 配置の炭素原子に結合する COO^- と OH と
 し R 配置の炭素原子に結合した OH を用いれば上の場合とは対
 掌的な関係となりやはり大きな CD 変化をひきおこすことになる
 であろう。

筆者この研究発表後、Kushi³⁹⁾ は $\Lambda(\text{H})_D\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}\cdot(\text{L-C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\cdot$
 $5\text{H}_2\text{O}$ のX線結晶解析を行なった。この結果を Fig. 12 (B) に示
 す。 Λ 異性体の三回軸方向にのびた三本の N-H (ただしこの図ご
 水素原子は書かれていない) が向い合う位置にL-酒石酸イオンの

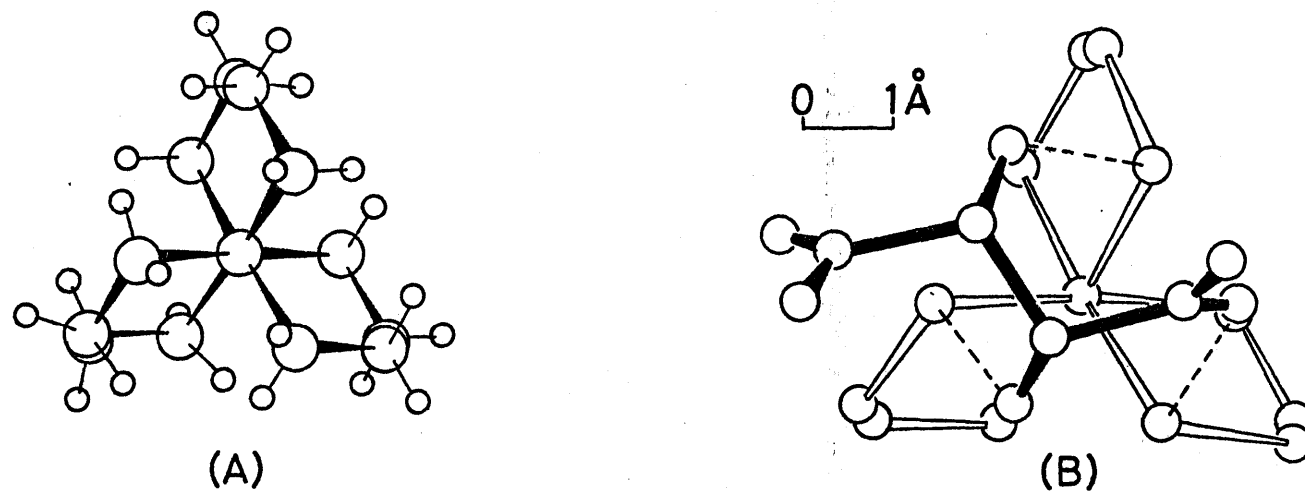


Fig. 12. Perspective views of Λ -[Co(en)₃]Cl₃·H₂O (A) and Λ -[Co(en)₃]Br (L-tartrate) (B) along the C₃ axis, determined by the X-ray analyses.

一>のオルボキシル基と二>の水酸基の酸素原子が存在して水素結合を形づくっていることがわかる。少なくとも結晶中では上ぞ述べたような水素結合様式が存在することこのことは示してあり、この構造が溶液中においても存在することの可能性を支持するものがある。

Fig. 11 (A) からわかるように $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の Λ 異性体では三回軸方向に向かう三本の N-H は少く三回軸から傾いており反時計回りに旋回している。一方、 Δ 異性体では逆にこれらは時計回り方向にもじめている (hel_3 型 $[\text{Co}(\text{pm})_3]^{3+}$ 錯体の Λ と Δ 異性体の場合も全く同様な状況がある)。したがってこのことが L-酒石酸イオンとの立体選択的イオン会合に関係があるようにみえる。しかしながら、このような N-H のもじりの方向のさがいによる L-酒石酸イオンに対する立体選択性への寄与は $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ と $[\text{Co}(\text{tmd})_3]^{3+}$ の場合との比較からたとえ存在したとしても非常に小さい寄与であると考えるべき。このことについては $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ 錯体のキレート環のコンフォーメーションと関連して次の章で述べることにする。

6. 結 論

上に述べた各実験の結果は $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ と酸素酸イオン(リン酸

イオン)のイオン会合に対する Mason のイオン対モデル(水素結合によるイオン会合モデル)が酸素酸イオンの一種である酒石酸イオンとのイオン会合の場合にもあてはまることを示すとともに、 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の光学異性体に対し L-酒石酸イオンが立体選択性を示す原因をも明らかにしている。すなわち、L-酒石酸イオンの共存が $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の H-D 交換速度におよぼす効果、L-酒石酸ナトリウムを溶離剤とするカラムクロマトグラフィーにおける溶離の順序、さらに L-酒石酸イオンの共存が $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の CD スペクトルにおよぼす影響は一致して L-酒石酸イオンが $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の Λ 異性体に対して選択的に強い相互作用をもつことを示した。また $[\text{Co}(\text{pm})_3]^{3+}$ の各異性体の L-酒石酸ナトリウムによる溶離順の比較や $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の CD スペクトルにおよぼす各種ヒドロキシカルボン酸イオンの影響の比較はイオン対の構造推定を可能にした。

つぎに各実験からの結論およびこれらからいさだされる、 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ と L-酒石酸イオンとのイオン会合が特に立体選択的である理由すなわち立体選択的イオン会合の機構について明らかにしたことを要約する。

水溶液中における $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ のアミノ基の水素交換速度はイオン対を形成することにより減少する。L-酒石酸イオン共存の場合このイオン会合効果は立体選択的であって、 Λ 異性体では Δ 異性

体に比ベテ交換速度はより小さくなる。このような水素-重水素交換速度の測定結果の解析により $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の Λ 異性体存在比に Δ 異性体と L-酒石酸イオンとの 1:1 イオン会合定数に対し Z と Y の比が 40 存在比に 32 (ただし $I=0.1$) と、立体選択性を反映した値を得ることができた。

^{13}C NMR スペクトルの測定において $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の炭素原子のシフトはイオン会合にともなって低磁場側にシフトする(ただし最大 Z まで 0.3 ppm のシフト)ことがわかった。L-酒石酸イオンを共存させた時 Λ 異性体と Δ 異性体の間で化学シフト値に差がなく、L-酒石酸イオンによる立体選択性の効果はみられなかった。しかし、各種のトリスジアミンコバルト(四錯体)の ^{13}C NMR スペクトルを同じ酸素酸イオンを共存させて比較した場合相対的に大きな低磁場側シフトを示すものはこの陰イオンとの会合度が高いかあるいはこのイオン対が安定であるという傾向がわかった。

SP-セファテックスオラムクロマトグラフィーにおける溶離順の傾向から、お互いに同様な骨格構造をもつトリスジアミンコバルト(四錯体)のうち錯体の三回軸ないしは近似的な三回軸の方向に向いた三本の N-H が構造上この方向に平行に Z であるかあるいは容易に平行に Z であることのできる錯体は、硫酸イオンあるいは酸素酸イオンとのイオン会合度が高くしたがってより安定なイオン

対を形成するため有利であることも存あり、硫酸イオンを含めた酸素イオンとのイオン対形成においてこれら三本のN-H基の配列状態は重要な要素であることがわかった。

$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の水溶液中のCDスペクトルは酸素イオンの共存により非常に変化する。特にL-酒石酸イオンの場合にはこの変化はΛ異性体とΔ異性体のCDスペクトルに対して立体選択的である。このようなCDスペクトル変化の測定結果から、 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ を含めてトリスジアミンコバルト(III)錯体とL-酒石酸イオンが水素結合をともなうイオン会合をとり、イオン対構造を考えた場合、L-酒石酸イオンにおいてこのような水素結合に関与しているものは二つの水酸基の酸素原子と一つのカルボキシル基の酸素原子であることがわかった。

結局、 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の光学異性体とL-酒石酸イオンとのイオン会合が立体選択的イオン対形成であるためにはL-酒石酸イオンにおいて上のような水素結合様式が非常に大きく寄与しているかあるいは必須のものがあると考えらる。一方、錯体側においては三回軸方向に向いた三本のN-HがL-酒石酸イオンの三個の酸素原子との水素結合に関与しており、これらの三本のN-Hが安定な水素結合を形成できることがまた立体選択的イオン会合であることに重要な条件の一つである。したがって、三回軸に対する平行性の

より三本のN-Hをキープしている, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ を含めたトリスジアミンコバルト(II)錯体は硫酸イオンなどの酸素酸イオンと安定なイオ対を形成することができ、L-酒石酸イオンに対しては3の光学異性体間において比較的大きな立体選択性を示すものと考えられる。

II. 立体選択的イオン会合の応用：光学活性イオン交換体の合成と カラムクロマトグラフ法による金属錯体の分割への応用

1. 序 論

液体クロマトグラフ法により金属錯体のラセミ体を分割する試みは古くからなされてきた。最初に行なわれた例は植田らのバツキ法⁴⁰⁾の研究である。すなわち彼らは錯体のラセミ体水溶液に右水晶の粉末を加えておくと上澄液が旋光性を示すようになることを見出したのである。

液体クロマトグラフ法で分割を行なうためには鏡像体を区別するためには不斉な条件(キラリティー)がなくてはならない。初期によく用いられたのは溶離剤に与える不斉な条件(担体)あるいは溶離剤にキラリティーをもつものを用いる方法であった。この目的のために不斉な構造をもつ天然物質が容易に得られることからよく利用されてきた。この場合、上の水晶の例きょうであったが、そのほとんどが不斉吸着によるものであった。電荷をもつイオン性のラセミ錯体については他の光学活性錯イオンあるいは光学活性イオンとの間ではジアステレオマーを生成させジアステレオマー間の物理化学的性質の差たとえば溶解度差を利用して分割できる

しました、自然分晶等他の方法による可能性があるから上の様な不斉吸着による分割が試みられたものはほとんどが無電荷錯体を対象とするものであった。

右水晶(あるいは左水晶)の粉末が不斉吸着性を有することが確かめられたからこのような水晶の粉末のカラムを用いたクロムあるいはコバルト無電荷錯体の分割の試みが行なわれたが、いずれもほんのちがひが分割されたのとどまつた。^{41), *4)} この他に先づ人剤として D-(+)-ラクトースを用いた有機溶媒と溶離液としてトリス(アセチルアセトナト)金属錯体の部分分割が行なわれた。⁴²⁾ デンブロンあるいはセルロースは D-(+)-グルコースの高分子重合体であり、ため不斉構造をもちかゝ多数の水酸基をもち、このため極性にも富んでいて液体クロマトグラフにおいて鏡像体を区別する比較的良効な先づ人剤の一種である。実際、錯塩にはないがサブプロモキメプスルホン酸がデンブロンカラムを用いてほぼ完全分割部分を得ている。⁴³⁾ 錯体ではジギイモデンブソンのカラム(φ2.2 × 170 cm)により mer- および fac-[Co(gly)₃] が水および塩化メリウム水溶液と溶離液として部分分割された例がある。⁴⁴⁾

一方、イオン性金属錯体を液体クロマトグラフ法で分割する試みは比較的少ない。従来このような試みが少なかったのはこの

の錯体は前にも述べたように他の分割法が有効である場合が比較的少ないことが大きな要因であると思われ、その他にイオン交換性がかつ不斉構造をもつ充てん剤(担体)の種類が少ないことにも一つの原因があると考えられる。

Krebs はデンブロンカラムで各種錯体の分割を試みたが、中にはイオン性金属錯体も含まれており部分分割には成功している。⁴⁵⁾ Taylor と Busch はデンブロン粒とセルロースのカラムを用いてニッケル錯体($[Ni(Tris)(H_2O)_3]^{2+}$)の分割を試み、デンブロン粒カラム($\phi 2.2 \times 60 \text{ cm}$)の場合流出液の前端部と後端部で、わずかにあるが完全分割部分を得た。⁴⁶⁾ Brubaker は CM-セルロース(カルボキシルキルキルセルロース)カラム($\phi 2.2 \times 38 \text{ cm}$)で、0.1 M 食塩水を溶離液として三価のコバルト三核錯体($[Co_3L_6]^{3+}$)を溶離してほとんど完全分割に近い流出液部分を得た。⁴⁷⁾

Yoshikawa と Yamasaki はイオン交換性セルロースカラム(P-セルロースと DEAE-セルロース)を用いて塩酸水溶液を溶離液として $[Co(en)_3]^{3+}$, $[Co(edta)]^-$, $[Co(dien)_2]^{3+}$ の各イオン性錯体の分割

*4) しかしながらこのことに対する注意深い追試の結果、少なくとも初期に行なわれた水晶による不斉吸着の実験結果は誤りであったという報告がその後出された。A. Amariglio, H. Amariglio, and X. Duval, *Helv. Chim. Acta*, 51, 2110 (1968).

を試み、部分分割ではあったがこゝの錯イオンの分割に対して液体クロマトグラフィーが実用的に適用できる可能性を示した。⁴⁸⁾

次いで彼らは L-酒石酸が $[Co(en)_3]^{3+}$ のよい分割剤であることに着目して、溶離液に光学活性な L-酒石酸ナトリウム水溶液を用いる P-セルロースのカラムクロマトグラフィーによつて $[Co(en)_3]^{3+}$ の溶離を行なった。この結果かなりの割合で完全分割部分を得るまでに分割効率を向上させることができた。²³⁾ さらに担体を SE- (あるいは SP-) セフデックスクラム ($\phi 1.1 \times 120 \text{ cm}$) では光学異性体に対応する二つのバンドに完全に分離され完全分割に成功した。²³⁾

$[Co(en)_3]^{3+}$ の場合、塩酸溶液あるいは塩化ナトリウム溶液を溶離液とした場合には P-セルロースと SE-セフデックスクラムともに先に溶離されるのは Δ 異性体である。一方、L-酒石酸ナトリウムで溶離する時には逆に Λ 異性体が溶離されるからこの場合に鏡像体を区別するのは今まで述べた例のように担体自身の不斉構造をもちこの場合には骨格をもち D-グルコースではなくて溶離液中の光学活性 L-酒石酸イオンである。よつてこゝからははじめに述べたように溶離液の側に不斉な条件をよせた液体クロマトグラフ法の一種である。

その後、ヤイ章がこゝたが SE-あるいは SP-セフデックスを

担体とするカラムクロマトグラフィーはL-酒石酸ナトリウムあるいはL-タルトラトアンチモン酸ナトリウム水溶液を溶離液としてコバルト錯体その他を分割する目的に広く実用的に使用されるようになった。

最近、このようなセアデックス以外に陽イオン交換樹脂(Dowex 50W X8)カラムを用いてL-タルトラトアンチモン酸ナトリウム水溶液を溶離液として、 $\text{cis}(O)\text{trans}(N)\text{cis}(\text{NH}_3)-[\text{Co}(\text{gly})_2(\text{NH}_3)_2]^+$ の完全分割例が報告された。⁴⁹⁾

液体クロマトグラフ法により錯体を分割する場合一般に以下のような利点がある。

i) 完全分割の判定が容易である。すなわち、ラセミ体を溶離して完全に溶離帯が分かれた時は明白であり、そうでない時も後述べるように溶出液の吸光度とCD強度からみかけの不斉係数(値)すなわち $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ 値を測定すれば判定できる。

ii) さらに述べたように無電荷錯体(非イオン性錯体)にも適用できる。

iii) 分割可能な構造かどうかの判定(光学活性証明法)に用いることができる。すなわち、非常にわずかな分割効率でも旋光度(あるいはCD強度)が測定できればよい(先端部と後端部で逆符号を示せばもっと確かなる)。このような分割度は不斉条件

さしたカラムクロマトグラフによりほとんどの錯体について到達可能であろう。

このことに加え、担体にイオン交換性セパデックスを用いる長所として次のようなことがあげられる。

1) カラムが密に詰まって物理的に溶離が困難になることが少ない。セパデックスは球形状(ビーズ状)に整形された小さなサイズの粒子からなるからセルロースやデンプンの場合と異なりカラムの目づまりが少なく、したがって溶離速度を一定に保ちやすい。

2) セパデックスは白色であり、金属錯体は一般に着色していることが多いためカラム内での溶離状況を容易に観測することができるといえる。

上のような液体クロマトグラフ法による分割法において改良すべき点としては次のことがあげられる。

1) 溶離剤として多量の光学活性体を必要とすること。このため現在は溶離剤の種類が制約されてL-酒石酸あるいはその誘導体の塩が使われていることが多い。実際上、その他の光学活性体を多量に用いることは困難である。

2) 溶出液中には常に溶離剤の光学活性体が含まれていること。そこで溶出液そのものが含まれている錯体のCDスペクトルを測

定まる場合には本来のCDスペクトルとは異ったスペクトルトピ
 えることが起こりうる。

この短所はカラムの担体自身に不斉構造をきたせれば改善
 されることであるが、セフデックスを含めた今までのように担体
 の骨格部分の不斉性を利用するものは鏡像体の区別には不十分で
 あって立体選択性は小さくしたが、分割効率も低かった。

以上のような背景からセフデック스에イオン交換基として立体
 選択性の大きい光学活性基を導入せしめれば液体クロマトグラフ法
 (今回の場合イオン交換性セフデックスカラムクロマトグラフ)に
 による長所を生かすことができかつ、上で述べた短所も改善でき
 ることな範囲に適用できるであろう。また、このような光学活
 性セフデックス(イオン交換基が光学活性であるセフデックス)
 において溶離剤にさらに光学活性体を使用することによって担体
 と溶離剤の双方からの立体選択性を利用して分割効率を向上させ
 ることも可能であるかもしれない。

L-酒石酸イオンはトリス(ジアミン)コバルト(Ⅳ)錯体あるいはその
 類似錯体に対して大きな立体選択性を示すことが知られており、SP-セ
 フデックスカラムクロマトグラフにおいて最も良好な分割剤であ
 ることからL-酒石酸基をセフデックスに結合させた光学活性イオ
 ン交換体を合成することを最初の目的とした。すなわち、このイオ

ン交換体のコバルト錯体の分割に対する応用を検討すること、さらにこのカラムにおける錯体の溶離(分割)状態から、錯体の酒石酸イオンとの立体選択性あるいは溶液中の錯体の構造に関する知見を得ることも目的とした。

2. L-酒石酸基をイオン交換基とする光学活性

セファデックス(TA-セファデックス)の合成

イオン交換体の骨格となるものとしては標題に示したとおりセファデックス(Sephadex)を用いた。このセファデックスはデキストランとエピクロロヒドリンを用いて架橋したものである(デキストランはD-グルコースの重合体で90~95%が α -1,6-グルコシド結合したものである)、全体として三次元の網目構造をもち水に不溶である。²²⁾ この構造(二次元状にあるもの)をFig. 13に示した。このセファデックスは図からわかるように数多くの水酸基を保有して二級アルコールの一種でもある。すでに述べたSP-あるいはSE-セファデックスはこのような水酸基のうちいくつかはスルホプロピル基($-O-(CH_2)_3-SO_3H$)あるいはスルホエチル基($-O-(CH_2)_2-SO_3H$)で置換されたものである。

一方、L-酒石酸は水酸基をもちやはり二級アルコールの一種で

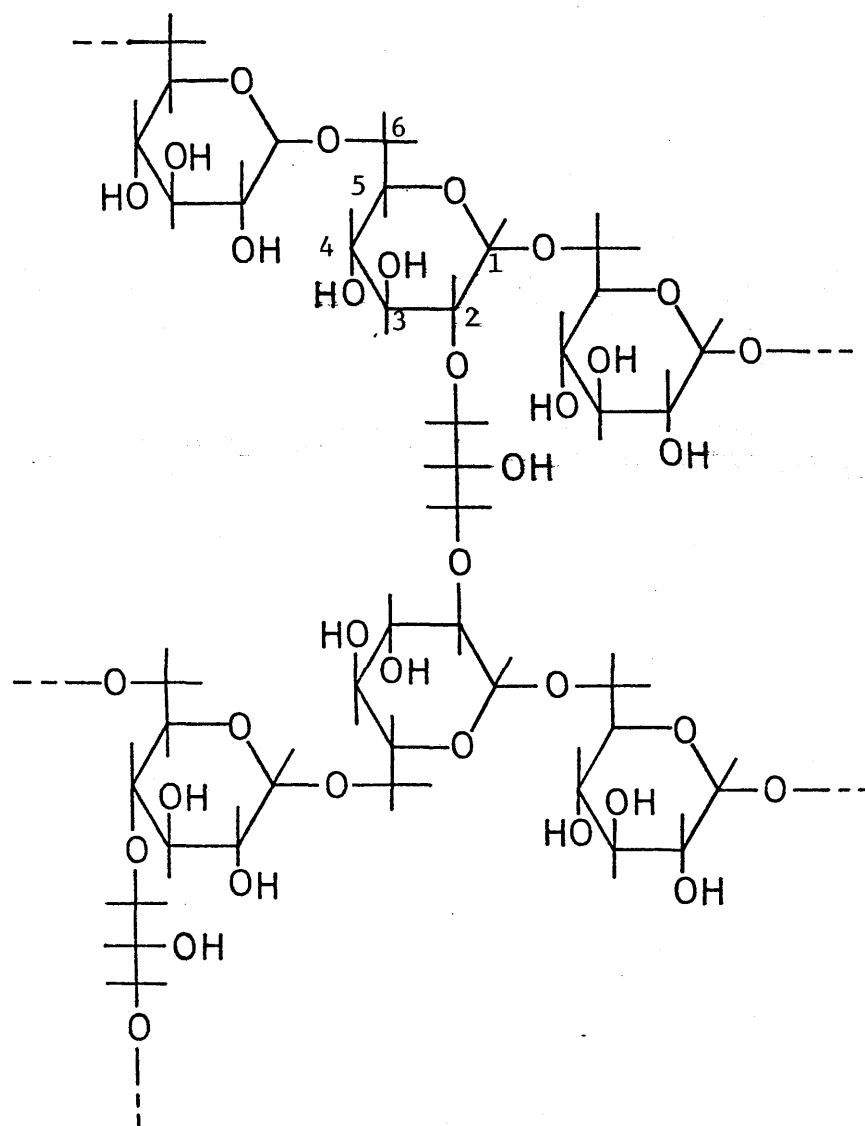
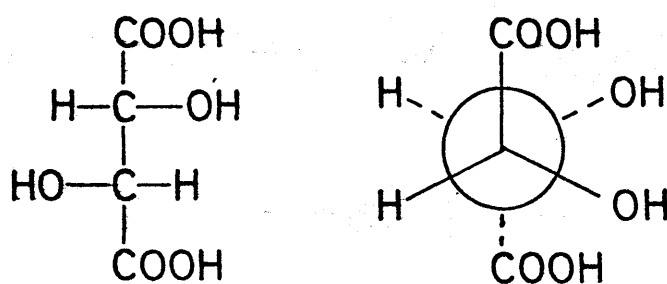
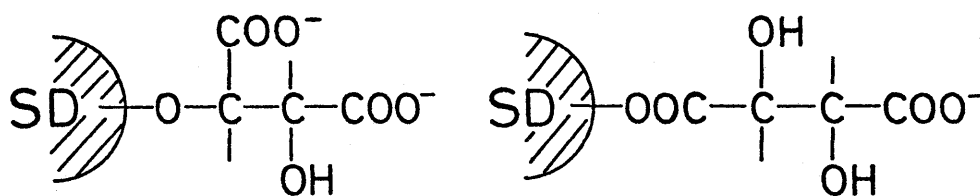


Fig. 13. Schematic representation of the structure of Sephadex (Bridged dextran).



L-Tartaric acid



TA(ET)-Sephadex

TA(ES)-Sephadex

Fig. 14. Schematic representation of the structures of L-tartaric acid and two kinds of TA-Sephadex.

あると同時にカルボン酸の一種でもあるから、二級アルコールがあるセアデックと反応した場合にはエーテルあるいはエステルを生成することが期待される。かくしてL-酒石酸基を導入したセアデックには二種類のものである。このうちエーテル結合による結合したものをTA(ET)-セアデックとしてエステル結合をもつものをTA(ES)-セアデックとよぶことにする。

この二種のTA-セアデックの図式的な構造をFig. 14に示す。この図でSDと書かれたものは骨格であるセアデック部分を示す。このTA-セアデックはイオン交換基がカルボキシル基であるからいづれも弱酸性陽イオン交換体の一種である。

2.1 実験

TA(ET)-セアデック: セアデック(G-10) 60gを120mlのL-酒石酸ジエチルに加えよくかくはんした。この混合物にかくはんしながら濃硫酸をmlを少しづつ滴下して加えた。約80時間60°Cで加熱、かくはん後混合物をろ過して水をよく洗った。これに0.1M水酸化ナトリウム水溶液を加えてL-酒石酸ジエチルを加水分解させると同時に結合したL-酒石酸基をナトリウム型とした。生成物を水で洗い約80°Cで乾燥した。その一部をとり $[Co(en)_3]^{3+}$ に対する交換容量を測定した。交換容

量を考げずために最初のセフデックス(G-10)のかかりに、部分的にエステル化したセフデックスを用いて上述の操作をくり返した。

TA(ES)-セフデックス: セフデックス(G-25) 40 gを160 mlの5M L-酒石酸水溶液に加えてかくはんし、十分にぼうじゅんさせた。3週後、3紙上に用いた乾燥器中におき約110°Cに保って乾燥と同時に加熱した。約4時間後生成物を水でよく洗い0.5M 硫酸ナトリウム(あるいは0.1M 炭酸水素ナトリウム)中に移してかくはんしナトリウム型とした。この混合物を3週した後、水で洗ってエタノールで洗い約80°Cで乾燥した。そしてその一部をとり $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ に対するイオン交換容量を測定した。この部分的にエステル化した生成物を用いてさらに二回上の操作をくり返した。

$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ に対するイオン交換容量の測定: 乾燥したTA-セフデックス(ナトリウム型のもの)の一定量(約0.5 g)をはかりとり十分に水でぼうじゅんさせた後過剰の $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3$ 水溶液を加えて飽和まで吸着させた。十分に水洗した後1M塩化ナトリウムで溶離し、溶出液をXスフラスコに受け水を加えて一定量(100 ml)とした。この溶液の470 nmにおける吸光度を測定し、TA-セフデックス1.0 g (Na型, 乾燥重量)あたりの $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の吸着量を求めた。

^{13}C NMRスペクトルの測定: ナトリウム型にしたTA(ES)-

Table 7. Exchange capacity of TA-Sephadex for $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ a)

(A) TA(ET)-Sephadex

react.times	1	2	3
run 1	0.12	— ^{b)}	0.24
run 2	— ^{b)}	0.17	0.22

(B) TA(ES)-Sephadex

react.times	1	2	3	4
run 1	0.21	0.31	0.45	
run 2 ^{c)}	— ^{b)}	— ^{b)}	0.34	0.43

(C) D-TA(ES)-Sephadex

react.times	1	2
run 1	0.11	0.17
run 2 ^{d)}	0.29	0.33

a) Capacity unit: mmol / g

b) Capacity not measured.

c) Made to react with 70 g of Sephadex and 500 ml of a 5 M L-tartaric acid solution.

d) Made to react with 40 g of Sephadex and 200 ml of a 5 M D-tartaric acid solution.

セフデョックスと TA(ET)-セフデョックスに飽和量の $[Co(en)_3]^{3+}$ を吸着させた後十分に水で洗って余分の $[Co(en)_3]^{3+}$ を除いて水にけんたくさせたものを測定試料とした。その他に未反応のセフデョックス(G-25)も水でぼろじゆんさせると対照試料とした。

測定装置としての方法は第 I 章の 3.1 項の場合と同様である。

2.2 結果と考察

得られた TA-セフデョックスの $[Co(en)_3]^{3+}$ に対するイオン交換容量を Table 7 の (A), (B) に示す。TA(ET)-セフデョックスでは合計三回のエステル化反応をくり返してイオン交換容量 0.24 mmol/g のものを得た。出発物質のセフデョックスは白色であるが得られた TA(ET)-セフデョックスは少し黄色味を帯びている。このような着色は反応をくり返すことにより少しづつ増加してゆくようにみえる。もう一度同じ条件で反応を行なうと前の結果を再現することができた(run 2)。Table 7 (A) からわかるように TA(ET)-セフデョックスでは反応をくり返してイオン交換容量を増加させることは比較的困難である。一方、TA(ES)-セフデョックスの場合は三回エステル化反応をくり返してイオン交換容量 0.45 mmol/g のものを得ることができた。Table 7 (B) の run 2 は出発物質の量を増やして反応を行なったものがあるが全部で四回エステル化を行なう

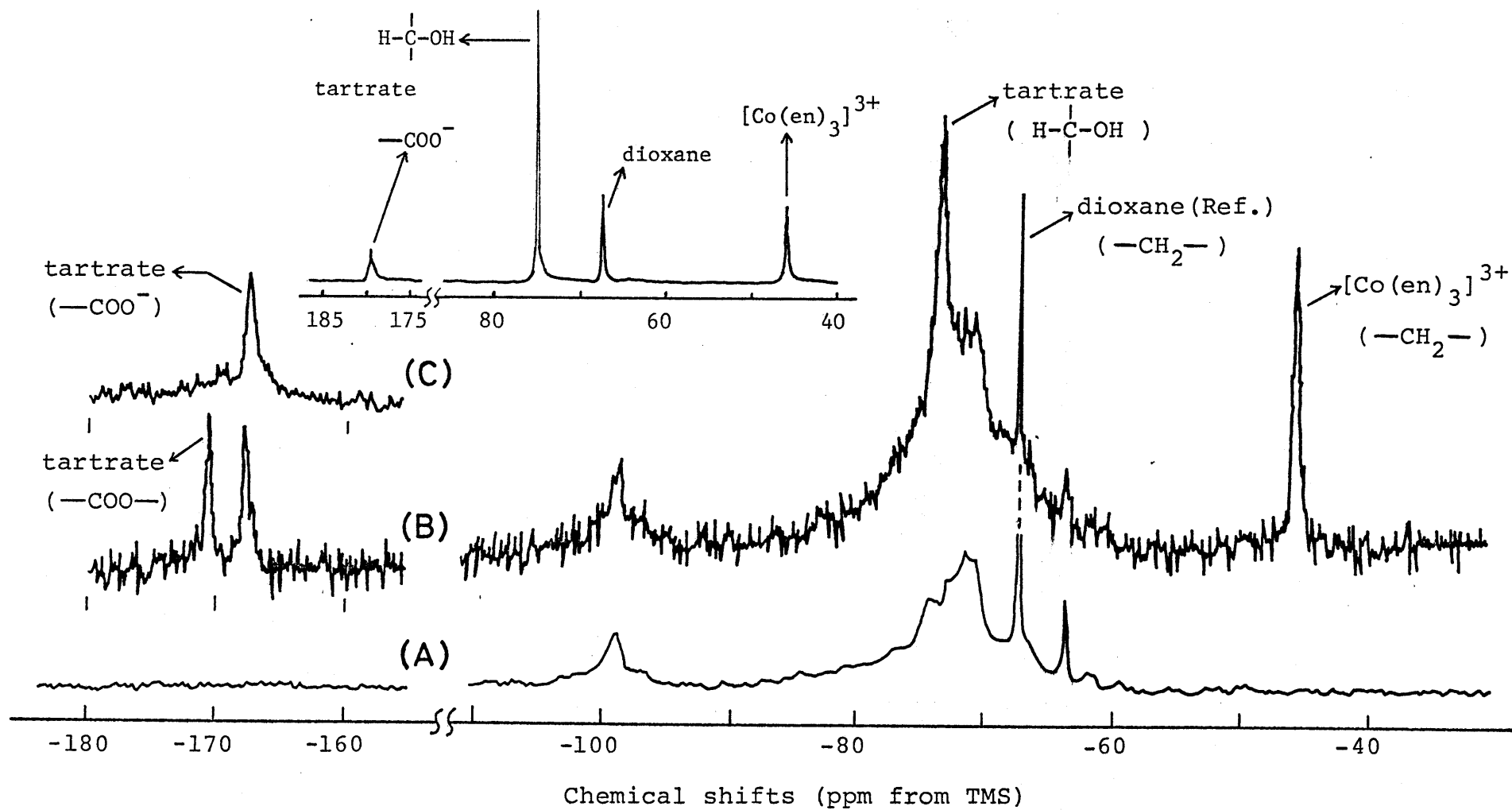


Fig. 15. ^{13}C NMR spectra of Sephadex and TA-Sephadex: (A), Sephadex G-25; (B), TA(ES)-Sephadex; (C), TA(ET)-Sephadex. The upper spectrum, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ in sodium L-tartrate solution.

2 0.43 mmol/g のものを得たにすぎない。この場合にはセアデ
 ヲックス量が増加したため十分に加熱されなく2反応が進まな
 ったものと考えられる。エステル化反応で得られたTA(ES)-セア
 デックスは明らかに黄色味がかか、2つはほとんど白色に近い
 ものがある。

合成したTA-セアデックスの ^{13}C NMRスペクトルをFig. 15に
 示す。TA(ET)-セアデックスのスペクトル(C)において高磁場側の
 部分(-30 ~ -110 ppm)は(B)のスペクトルとほとんど同様であ
 るがFig. 15では省略してある。また左上に示したスペクトルは参
 考のためにかかげたL-酒石酸ナトリウム水溶液中における
 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ のスペクトルである。

TA(ES)-セアデックスとTA(ET)-セアデックスともに-45
 ppm付近には $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ のメチレン基の炭素原子のシグナルが、
 -73 ppm付近にはセアデックス骨格の炭素原子によるシグナルに
 重なって酒石酸のメチン炭素原子($\text{H}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{OH}$)のピークがあ
 る。さらに-63 ppm付近と-98 ppm付近のピークはセアデ
 ヲックス骨格の炭素原子によるシグナルである。これらのシグナルは
 両TA-セアデックスについてほぼ同様であるが、-170 ppm付近の
 アルボキシル基の炭素原子に対応するシグナルは両者が明らかに
 異なり、すなわち、TA(ET)-セアデックスの場合一本のピーク

クがあるのみであるが TA(ES)-セファデックスではほぼ1:1の強度比をもつ二本のピークが観測される。これらのカルボキシル炭素原子によるシグナルの様子は予期されたとおりである。なぜなら TA(ET)-セファデックスではほぼ等価であるカルボキシル基が二つ存在するけれども TA(ES)-セファデックスにはエステル結合しているカルボキシル基と遊離のカルボキシル基という非等価な二種のカルボキシル基が存在するはずだからである。これらのカルボキシル基の炭素原子のスペクトルの比較から TA(ES)-セファデックスのカルボキシル炭素原子の二本のシグナルのうち低磁場側のものがエステル結合に関与しているカルボキシル基の炭素原子のシグナルであると帰属できる。

かくして ^{13}C NMR スペクトルの測定結果から TA(ES)-セファデックスと TA(ET)-セファデックスにありし L-酒石酸基がそれぞれエステル結合とエーテル結合により結合していることが確かめられた。

3. TA-セファデックスカラムによる $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 錯体の

直接分割と TA-セファデックスへの吸着状態の安定性

合成した二つのタイプの TA-セファデックスのカラムを用いて $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 錯体の直接分割(すなわち、光学活性体と含まない溶液液を用いて固定相(担体)中の光学活性基だけの寄与により分割

すること)を試み、TA-セフデックス両者の分割効率と比較して検討した。

また $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の、セフデックス陽イオン交換体のイオン交換基への吸着は陰イオンとの間のイオン会合と類似しており、一方オエ章の結果から $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 錯体におけるメチレン基の炭素原子の ^{13}C NMRシグナルはこの錯イオンがイオン会合するのにもよって低磁場側へシフトすることがあるから吸着状態の $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の ^{13}C NMR化学シフトを測定することによりこのような吸着状態の安定性を比較することができると考えらる。そこで今回合成したTA-セフデックスを含め各種のセフデックス陽イオン交換体に吸着させた $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の ^{13}C NMR化学シフト値を測定した。

3.1 実験

カラムクロマトグラフィー： ナトリウム型としたTA(ET)-セフデックス(交換容量, 0.24 mmol/g)とTA(ES)-セフデックス(交換容量, 0.31 mmol/g)の両カラム(φ $1.5 \times 78 \text{ cm}$)に $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ 水溶液を流しこみカラムの上部に $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の吸着層が約 0.5 cm になったところからカラム上部のこった余分の錯体水溶液をとりさり臭化ナトリウム水溶液を溶離液として流した。溶出液を 4 ml ずつ分取し

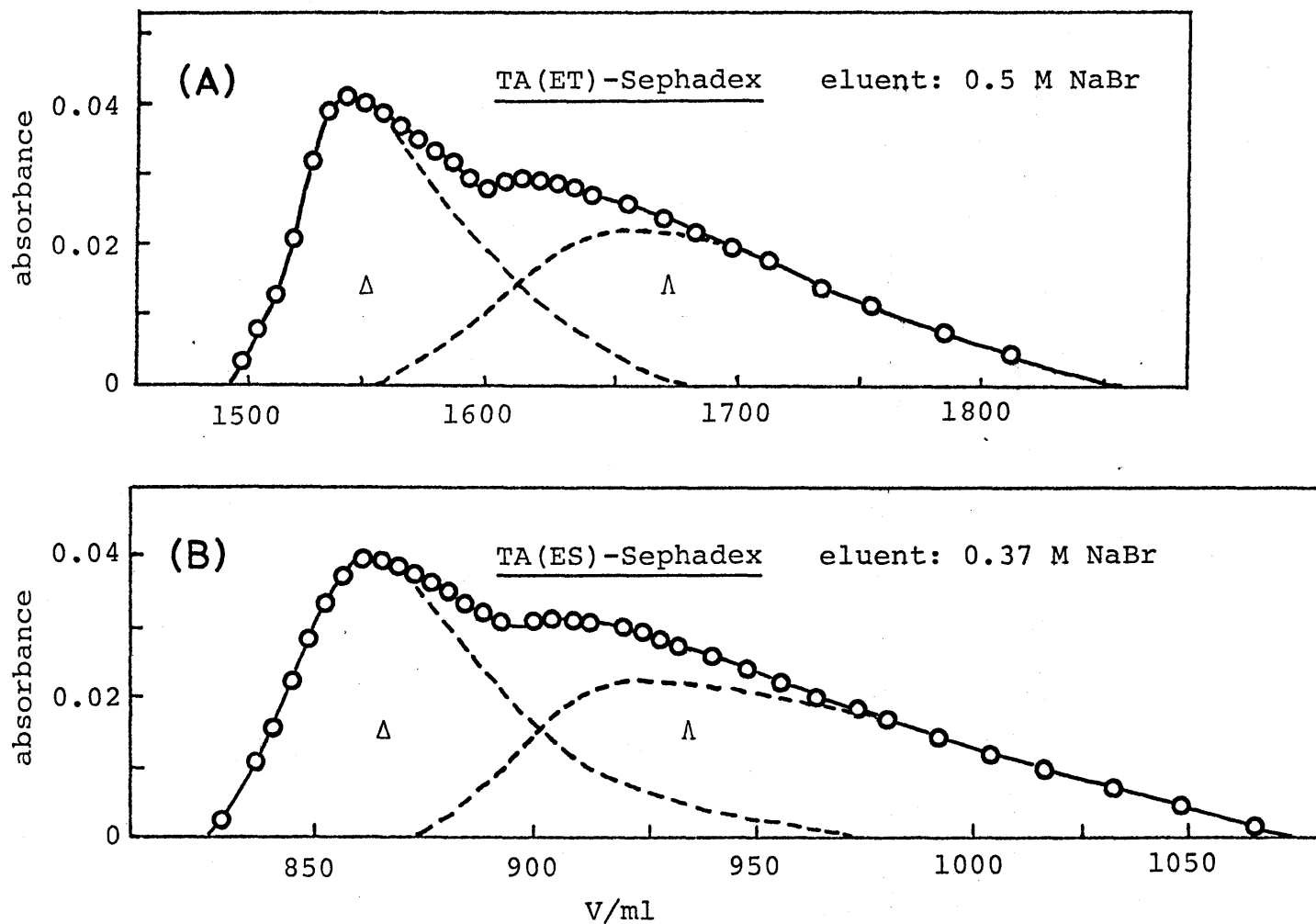


Fig. 16. Elution curves of $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ on columns ($\phi 1.5 \times 78$ cm) of TA(ET)-Sephadex (A) and TA(ES)-Sephadex (B).

ここのおのおのについて $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の第一吸収帯の極大波長 (470 nm) での吸光度を測定した。硫酸ナトリウム水溶液 (濃度は臭化ナトリウムの場合の約 1/3 である) を溶離液として用いても同様に溶離を行なった。吸光度の測定には日立 101 型分光光度計を用いた。 ^{13}C NMR スペクトルの測定法はまづこの章の2項のところで述べたとおりである。

3.2 結果と考察

臭化ナトリウム水溶液を溶離液として用いた $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の溶離の結果得られた溶離曲線を Fig. 16 に示す。硫酸ナトリウム水溶液を溶離液に用いた場合にもこの図と同様の溶離曲線を与えたが溶離剤のちがいは今回の溶離結果には影響を与えなかったが、以後で述べる分割効率に対する影響も小さいであろう。

両カラムにおいて先に述べた溶離順におよぼすイオン会合の効果から予想されるとおり Δ 異性体が Λ 異性体より早く溶出される。 $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の光学異性体の CD 強度 ($\Delta \epsilon$ 値) はまづに知られているから、分取された各フラクション溶液の 490 nm における CD 強度と 470 nm での吸光度の測定結果を用いて各分取フラクションにおける分割率が求められる。これにより溶離曲線を各異性体に対応するものに分けたものが Fig. 16 中に破線を示したも

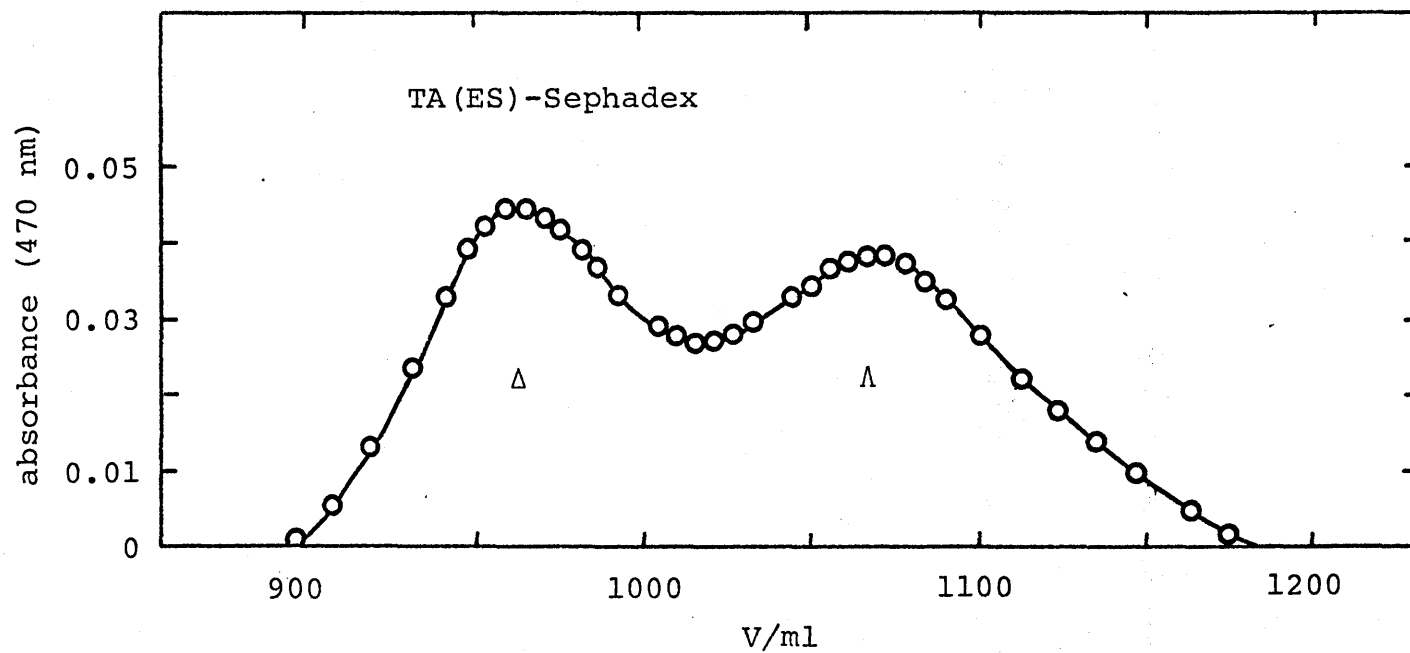


Fig. 17. Elution curve of $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ on a column ($\phi 1.5 \times 76$ cm) of TA(ES)-Sephadex (0.45 mmol/g). Eluent: 0.15 M Na_2SO_4 .

のである。どさうのカラムの場合にも溶離曲線の最初と終りの方に相当するフラクションでは完全分割(光学純度100%の対掌体に分かれていくこと)が達成されていくことがわかる。イオン交換容量をさうに増加させたTA(ES)-セフデックス(交換容量, 0.45 mmol/g)のカラムを用いた場合には溶離曲線の分割がさうに進み, ラセミ体のほとんど完全分割されるようになった(Fig. 17)。この場合カラムをもう少し長くすれば溶離曲線は各異性体に対応する二つのバンドに完全に分かれるであろう。

SP-セフデックスカラムにおいて $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ と 0.4 M 塩化ナトリウムで溶離した時TA-セフデックスと同様に Δ 異性体が先に, Λ 異性体が後に溶離されていくことがわか, ているがこの場合先端部分割も分割率はせいぜい数%である。⁴⁸⁾ したが, セフデックス骨格の不斉性による $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ の分割への寄与は無視できるものである。

今回の結果は人工的に合成された光学活性イオン交換体を担体として用いたカラムクロマトグラフィーによる金属錯体の直接分割の最初の例であると考える。

Fig. 16 の(A), (B)の溶離曲線を比較するとこころはほとんど同程度の分割効率があるようにみえる。しかし, TA(ES)-セフデックスの出発物質であるセフデックス(G-25)はTA(ET)-セフデックス

ス(G-10)に比べてほうじゅん度が2.5倍も大きい。だからイオン交換容量はTA(ES)-セフデックの方が多少大きいことを考慮しても全体としてTA(ES)-セフデックは単位体積当たり相対的に少しいオン交換容量でも、分割効率が相対的に大きいといえる。このようにTA(ES)-セフデックがTA(ET)-セフデックに比べて $[Co(en)_3]^{3+}$ に対する立体選択性が大きいことは前章の結果ともよく一致する。またもちTA(ES)-セフデックにおいてL-酒石酸基はカルボキシル基へと水酸基へとL-酒石酸イオンと変わった状態を保持しているから、L-酒石酸イオンと同様に $[Co(en)_3]^{3+}$ に対して立体選択的に作用できるのがある。

かくして非常に簡単な方法で合成できることから $[Co(en)_3]^{3+}$ を分割する目的のためにはTA(ES)-セフデックを用いることが望ましいといえよう(ただしエステル結合があるから溶離条件が限られるという短所がある)。

TA-セフデックを含む各種のセフデック陽イオン交換体に $[Co(en)_3]^{3+}$ を吸着させ ^{13}C NMR スペクトルをとり $[Co(en)_3]^{3+}$ のメチレン基の炭素原子の化学シフト値を測定した結果を、水溶液中におけるシフト値(-45.68 ppm)と比較したものがTable 8にある。これらのセフデック陽イオン交換体に吸着させた $[Co(en)_3]^{3+}$ の化学シフト値はイオン交換基と100%会合した $[Co(en)_3]^{3+}$ のシ

Table 8. ^{13}C Chemical shifts of $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ sorbed on the Sephadex derivatives

Sephadex Derivatives	$\delta^{\text{a)}$
none (aq. soln.)	-45.68
CM-Sephadex	-45.79
SP-Sephadex	-45.77
TA(ET)-Sephadex ^{b)}	-45.87
TA(ES)-Sephadex ^{c)} Λ -	-45.91
// Δ -	-45.91

a) Shifts in ppm from TMS: negative, downfield.

b) Capacity: 0.22 mmol $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ /g.

c) Capacity: 0.40 //

フト値とみちあうことが出来る。

この表からわかるようにすべてのセファデックス陽イオン交換体において低磁場側へのシフトが観測される。セファデックス陽イオン交換体のイオン交換容量はそれぞれ異なるがこの大きさのさがいにはシフト値には影響をおよぼさないと考えられる。なぜなら陽イオン交換体の交換容量にみあうだけの $[Co(en)_3]^{3+}$ が吸着される。SP-セファデックスの交換容量 (0.65 mmol/g) は TA(ET)-セファデックスに比べて三倍ほど大きいにもかかわらず低磁場側へのシフトは後者に比べて小さいからである。測定されたシフト値を比較してわかるように TA-セファデックスよりも TA(ES)-セファデックスの場合にもっとも大きく低磁場側にシフトしている。このことは $[Co(en)_3]^{3+}$ が L-酒石酸基に吸着した状態は TA(ES)-セファデックスにおいてより安定であることを示しているようにみえる。

4. D-酒石酸基をイオン交換基とする光学活性セファデックス

イオン交換体(D-TA(ES)-セファデックス)の合成とその応用

TA(ES)-セファデックスカラムクロマトグラフィーによる直接分割法は $[Co(en)_3]^{3+}$ の分割に関して Fig. 17 でおわかるように十分実用

可能であると思われすが、従来の SP-セファデックスカラムクロマトグラフィー(溶離液, 0.15 M L-酒石酸ナトリウム)に比べて分割効率はいくらか以上に高くなることはいえない。そこで本試では分割効率をあげるためイオン交換基と溶離液の両方に光学活性体を用いる方法を試みた。すなわち、L-酒石酸基のかわりに D-酒石酸基をもつ TA(ES)-セファデックス(以下 D-TA(ES)-セファデックスとよぶことにする)を合成し、このカラムで L-酒石酸ナトリウム水溶液を溶離液として錯体の分割を試みた。

4.1 実験

D-TA(ES)-セファデックスの合成方法は用いる酒石酸が D-酒石酸すなわち (-)- $C_4H_6O_6$ あるいは 2S, 3S- $C_4H_6O_6$ であることを除けばほとんど TA(ES)-セファデックスの場合と同様である。またカラムクロマトグラフィーの方法もすでにこの章の第 3 項で述べたものと同様である。

溶出液からトリス(トリメチレンジアミン)コバルト(II)錯体, $[Co(en)_3]^{3+}$ の各異性体の単離は次のようにして行なった。

完全分割部分の溶出液をいくらか異性体別に集めて水で希釈後小容量の SP-セファデックスカラムに通して錯体を吸着させた。このカラムに十分過剰の 0.01 M 塩酸を流してカラムの錯体未吸着

部分(ナトリウム型と存²の³)をすべて水素型とした。

1 M塩酸で錯体を溶離してその中の光学異性体の1 M塩酸溶液を得た。この溶液を五酸化リンと水酸化カリウムを入れた真空デシケータ-中で減圧下に蒸発させ乾固してA-およびB- $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ を得た。

吸光度は日立101型分光光度計で測定した。円偏光二色性(CD)スペクトルの測定には日本分光J-20型を用いた。

4.2 結果と考察

D-TA(ES)-セファデックスの合成： 合成の結果得られたD-TA(ES)-セファデックスの $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ に対する交換容量をTable 7(C)に示す。セファデックス(G-25)40gとD-酒石酸水溶液(2.6 M)160 mlを用いて二回エステル化をくり返して交換容量0.17 mmol/gのものを得た(run 1)。ここで得られたD-TA(ES)-セファデックスは少し淡黄色をおびた白色のものがある。達成されたイオン交換容量が先に述べたTA(ES)-セファデックスの場合と比較して小さいのは用いたD-酒石酸水溶液の濃度が低かったためであろう。5 MのD-酒石酸水溶液を用いて反応を行なった時には第一回目のエステル化で0.29 mmol/gにまで交換容量が増加した(run 2)。さらに溶液中のD-酒石酸を回収して第二回目の反応を行なったとこ

容量 0.33 mmol/g のものを得た。

D-TA(ES)-セフデックスカラムによる $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の分割： イオン交換容量 0.29 mmol/g の D-TA(ES)-セフデックスカラム ($\phi 1.5 \times 77 \text{ cm}$) を用いて $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の溶離を行なった。溶離液に 0.11 M 硫酸ナトリウムを用いた場合もなお直接分割の場合には TA(ES)-セフデックスカラム (0.31 mmol/g) を用いた場合とほとんど同じであったが異性体の溶離順は逆になり Λ 異性体が先に、 Δ 異性体が後に溶出される。このことはまたセフデックス自身の不斉性がこの錯体の分割には寄与しておらず置換基があるところの酒石酸基により分割がなされることを確かにもするものである。

一方、溶離液に 0.12 M L-酒石酸ナトリウムを用いると Fig. 18 に示すように溶離曲線は光学異性体に対応する二つのものに完全に分離し、全部のラセミ体が完全に分割された。

もう既に述べたように Yoshikawa と Yamasaki は SP-セフデックス (C-25; 交換容量, 0.65 mmol/g) のカラム ($\phi 1.2 \times 110 \text{ cm}$) を用いて 0.15 M L-酒石酸ナトリウムを溶離液としてクロマトグラフ法で $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の分割を行なった。²³⁾ この場合も溶離曲線が完全に分離したが、これと同程度の分割はもう少し交換容量の小さい D-TA(ES)-セフデックス (0.17 mmol/g) を用いても達成することができた (溶離液, 0.06 M L-酒石酸ナトリウム)。

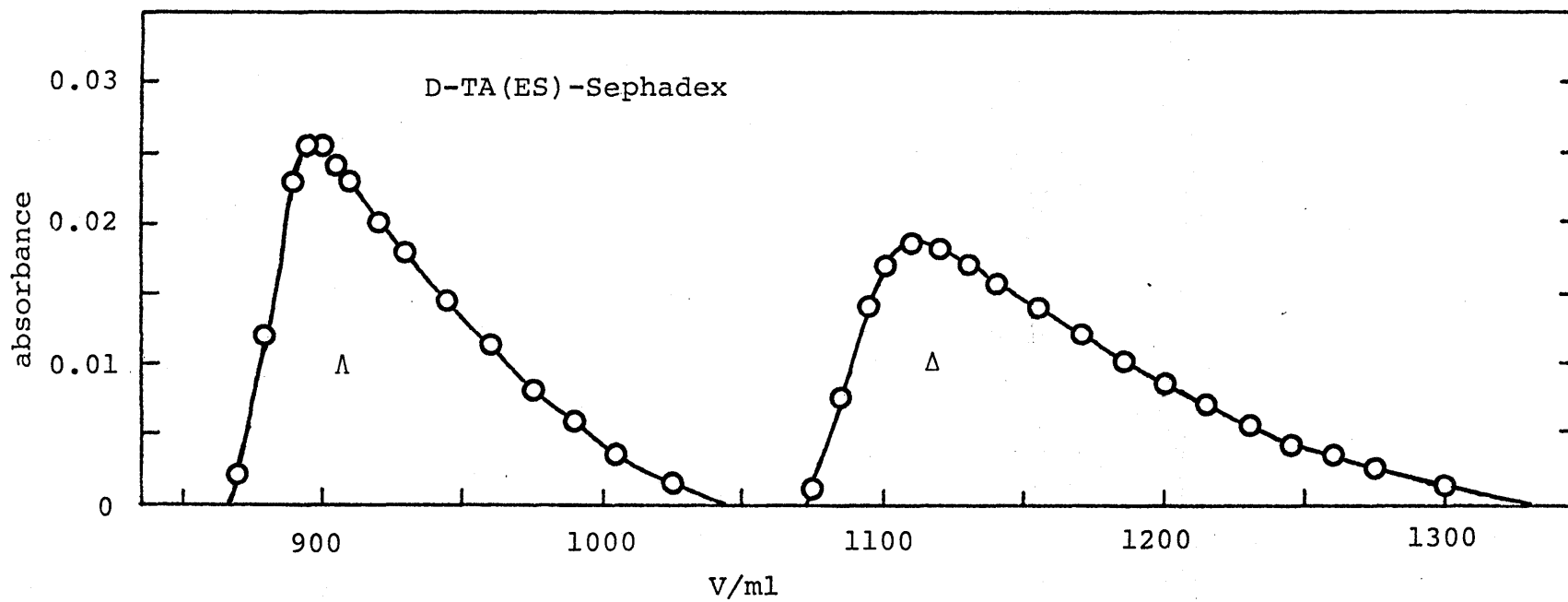


Fig. 18. Elution curve of $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ on a column ($\phi 1.5 \times 77$ cm) of D-TA(ES)-Sephadex (0.29 mmol/g). Eluent: 0.12 M $\text{Na}_2(\text{L-C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$.

SP-セフアデック(C-25)の架橋度はTA(ES)-セフアデックの骨格
 があるセフアデック(G-25)と同じであるから、ほうじん度は今回の
 D-TA(ES)-セフアデックと同じ程度であることと、このD-TA
 (ES)-セフアデックのイオン交換容量がSP-セフアデックのものの
 1/2~1/3 であることとを考えると、本法はSP-セフアデック法に比
 べてかなりすぐれたものといえるであろう。このような高い効率での
 $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ の分割はD-酒石酸基と、溶離液中のL-酒石酸イオンと
 による二重の立体選択性が働いたためと思われる。すなわち、溶
 離液中のL-酒石酸イオンはΛ異性体と強く結合して早く溶離さ
 るように作用し、一方D-酒石酸基はΔ異性体と安定な結合を保ち
 Δ異性体の溶離を妨げる方に作用する。かくしてこの二重の効果に
 よりΛ異性体とΔ異性体のカラム上での分離が促進されるのであ
 る。

D-TA(ES)-セフアデックカラムによる $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ の分割：イ
 オン交換容量 0.33 mmol/g のD-TA(ES)-セフアデックカラム($\phi 1.5$
 $\times 96 \text{ cm}$)を用いて 0.11 M L-酒石酸ナトリウムを溶離液として
 $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ の分割を試みた。溶離曲線を Fig. 19 (A) に示した。

この錯体の光学純度 100% である対掌体のCD強度($\Delta\epsilon$ 値)はまだ
 確定されないのである。そこで、今回の溶出液の分割
 率を推定するために溶出液の各フラクションについて貝か片の不

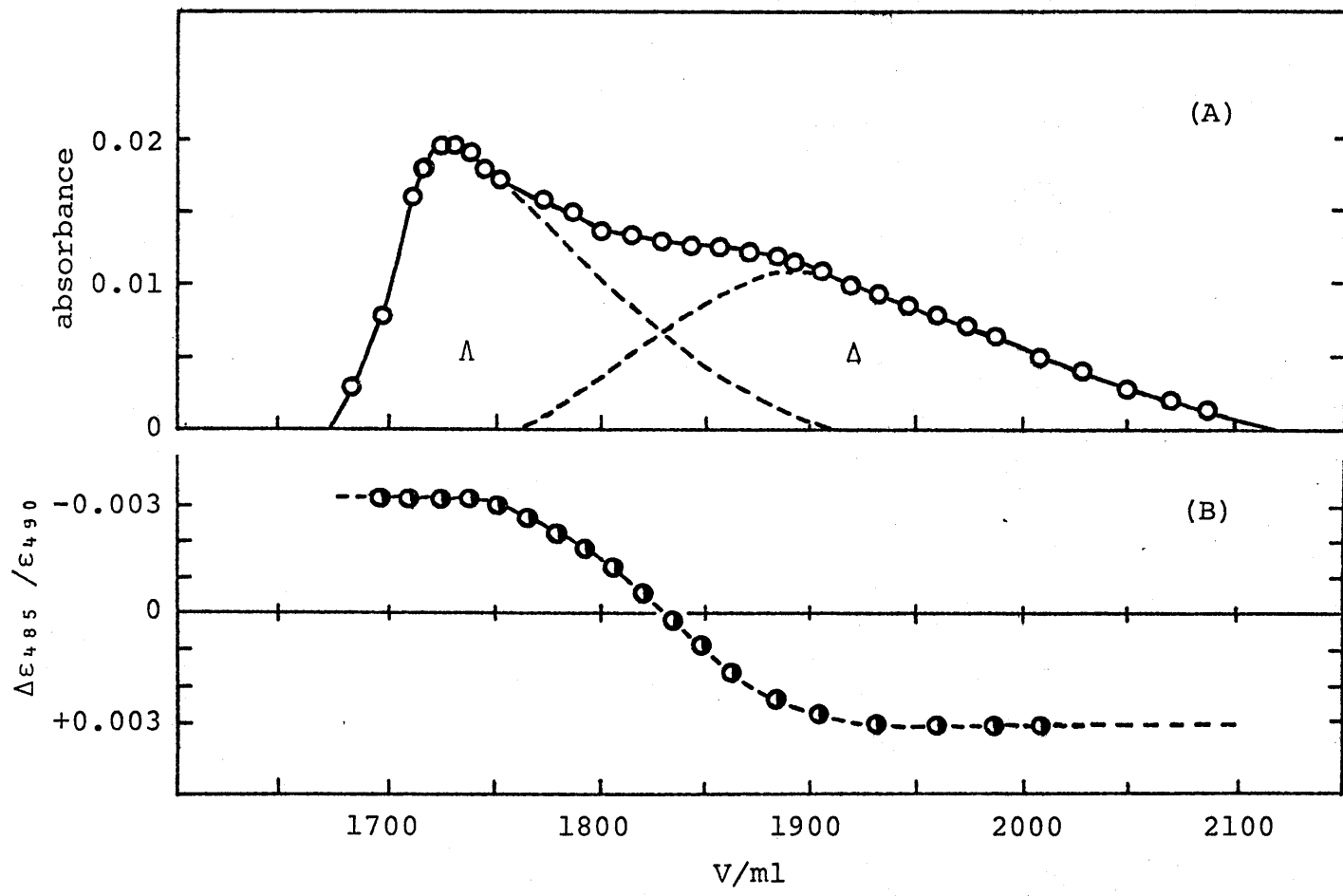


Fig. 19. Elution curve of $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ (\bigcirc) on a D-TA(ES)-Sephadex column ($\phi 1.5 \times 96$ cm) and the corresponding curve in terms of the apparent dissymmetric factor (\bullet). Eluent: 0.11 M sodium L-tartrate.

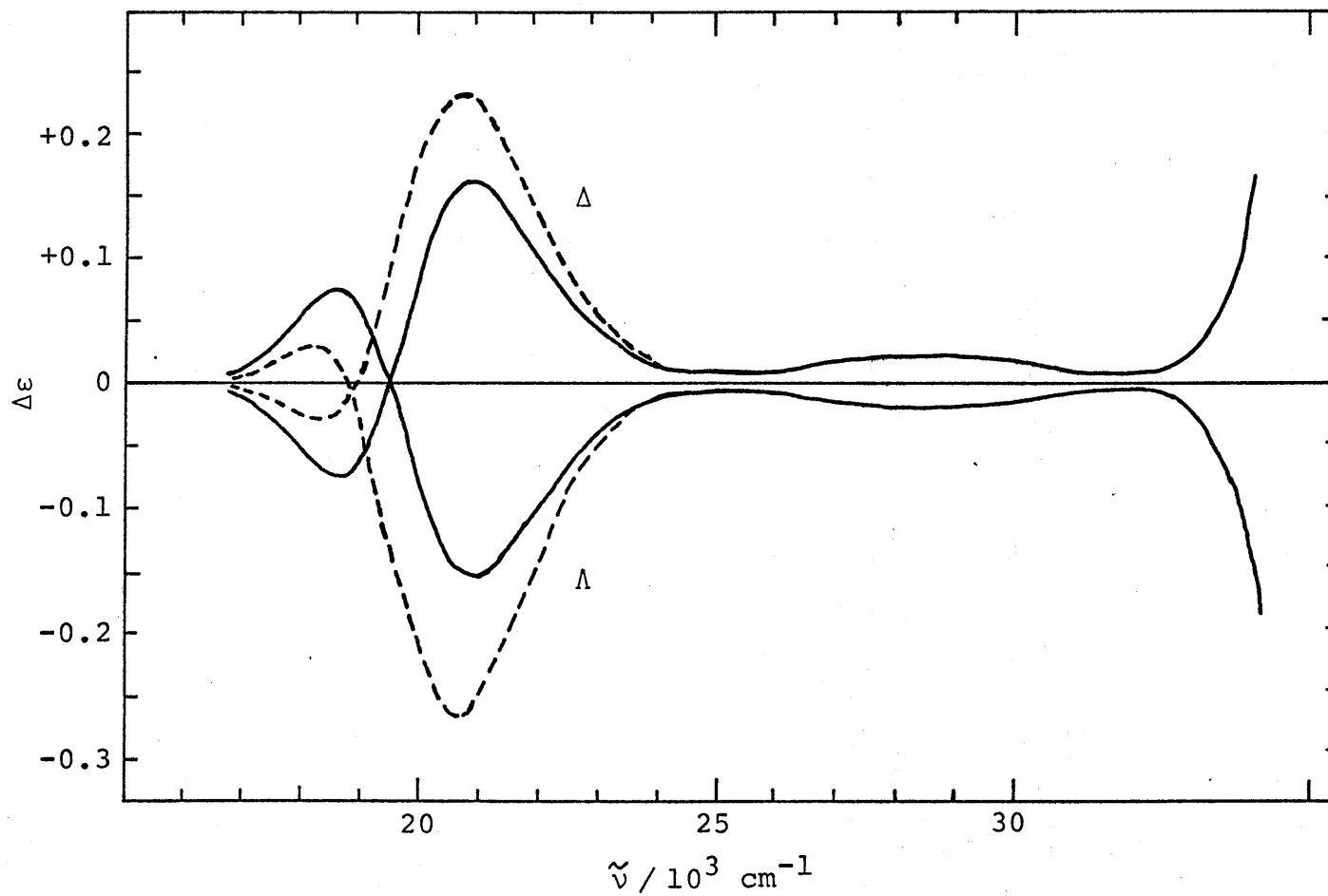


Fig. 20. The CD spectra of Λ - and Δ -[Co(tn)₃]Cl₃ in water (—) and in the presence of a large excess of sodium L-tartrate (----).

寄係数もなもち g 値 ($\Delta\epsilon_{485}/\epsilon_{490}$) を測定した。この結果を Fig. 19 (B) に示す。この値の絶対値が最大でか一定値となるフラクションにっしては、この流出液の中に含まれる錯体は光学純度 100% とみなすことが出来るからこの一定値となった g 値をもとにして各流出液フラクションにおける分割率を計算して実測の溶離曲線を各異性体に対処するものに付けた。これを Fig. 19 (A) の中に破線を示す。光学異性体の溶離順は Λ 異性体が先、 Δ 異性体が後である。この図からかなりの割合でラセミ体が完全分割されるということが明らかである。この錯体は SP-セフアデックスを用いる従来の方法ではほとんど分割不可能であるから、カラムクロマトグラフ法により今回がはじめて完全分割できた例である。

$[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ の光学異性体の CD スペクトルおよび水溶液中における構造： 分割された $[\text{Co}(\text{tn})_3]\text{Cl}_3$ の CD スペクトルは Fig. 20 の中で実線を示すように完全に対掌的であり、得られた異性体が光学純度 100% であることを示している。この CD スペクトルにおける極大値とその波数を、他の研究者によつて得られたものと比較して Table 9 に示す。一方、0.11 M L-酒石酸ナトリウム水溶液中における $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ の CD スペクトルを Fig. 20 に破線を示す。錯体の濃度に対して L-酒石酸イオンの濃度は約 280 倍であり大過剰となつてゐるからここに示された CD スペクトルは L-酒

Table 9. The $\Delta\epsilon$ values at the CD peaks of Δ -[Co(tn)₃]Cl₃

$\nu/10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon_{\text{max}}$		
	This work	Judkins ^{a)}	Gollogly ^{b)}
18.7	-0.081	-0.062	-0.08
20.9	+0.165	+0.124	+0.17
28.0	+0.020		

a) Ref. 50

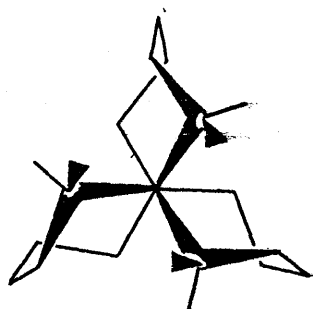
b) Ref. 51

石酸イオンとイオン対を形成した $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ の CD スペクトルと
考えられる。

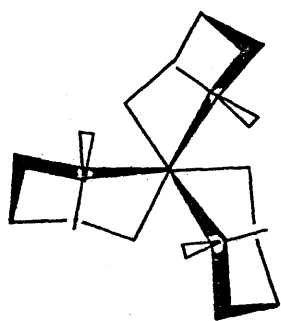
こゝらの CD スペクトルを比較してわかるように L-酒石酸イオンは正八面体場における ${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ の $d-d$ 遷移に対応する $[\text{Co}(\text{tn})]^{3+}$ の CD スペクトルに対し立体選択的な効果を与えるが特に高波数側の CD ピーク付近に大きな変化を示している。 $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ の CD スペクトルにおいてリン酸イオンあるいは硫酸イオンを共存させた場合にも同様のスペクトル変化が観測されている。⁵²⁾ こゝらの CD スペクトル変化の傾向と L-酒石酸イオンによる立体選択性は先に述べた $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ との場合に非常に類似している。だから $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ は L-酒石酸イオンとのイオン会合において $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ - L-酒石酸イオンのイオン対と類似の構造をとって立体選択性を示すと考えることが妥当であろう。

$[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ のキレート環の可能な配座には大きく分けて *chair*, *hel-twist* (*skew-boat*), *ob-twist* (*boat*) の三種がある。この中で *ob-twist* は他の二種に比べて明らかに不安定であるから、⁵³⁾ とりうる配座としては前者を考へればよい。この二種のトリス錯体の構造を Fig. 21 に示す。

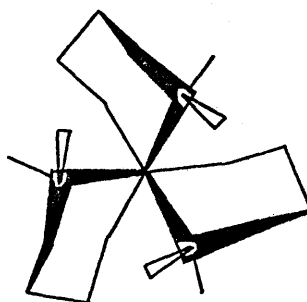
トリメチレンジアミンのキレート環は結晶中ではビス錯体 ($\text{trans}-[\text{CoCl}_2(\text{tn})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HCl}$) ⁵⁴⁾ としてトリス錯体



tris-1el-twist



(A) tris-chair



(B)

Fig. 21. Schematic representation of the structures of $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ viewed along the approximate C_3 axis.

(Λ -) D_3 - $[Co(en)_3]Br_3 \cdot H_2O$)⁵⁵⁾ と共に *chair* 配座があるが溶液中の配座については二説に分かれている。すなわち、トリス錯体に対し *Beddoe* は *chair* 配座が溶液中で安定であると 70% の割合で存在するとし、⁵⁶⁾ *Butler* と *Snow* はコンフォーメーション解析の結果から気体状態で *tris-lcl-twist* が *tris-chair* に比べて 0.9 kcal/mol ほど安定であると水溶液中でもリン酸イオンとの水素結合を經由するイオン結合に有利であるとからこの配座で存在すると考えられている。⁵⁷⁾ この錯体の PMR の測定結果は常温の水溶液中でトリメチレンジアミンキレート環の配座が相互変換していることを示唆しているから、⁵⁸⁾ 結晶を水溶液に溶かした時イオン対形成に伴って配座が *chair* 型から *lcl-twist* 型に変わるといふことはありうると考えらる。

Fig. 21 からわかるように *tris-lcl-twist* 構造は D_3 対称であり *lcl*₃ 構造の Λ - $[Co(en)_3]^{3+}$ (Fig. 7) に比べて三回軸に対する平行性は少し悪いがこの方向にのびた三本の N-H の組がある。一方の *tris-chair* 構造では C_3 対称であり、三回軸の一方の側ではほぼ ob_3 型の $[Co(pn)_3]^{3+}$ と同じである (Fig. 21 (B))。またもう一方の側では三本の N-H は三回軸にほとんど直交する方向にのびておりかつ、となり合うメチレン基が三回軸方向に N-H よりも突き出た構造をもっている (Fig. 21 (A))。よって、三回軸方向から接近

する酸素酸イオンとの水素結合には *tris-lal-twist* 型の配座が *tris-chain* 型に比べて構造的に非常に有利である。実際、硫酸イオンとの会合においてこの配座をとることは第 I 章の 4 項の溶離順の測定結果からも推定できる。すなわち、もし *tris-chain* 構造であれば N-H の三回軸方向からの傾きごあいから溶離順は $[\text{Co}(\text{pm})_3]^{3+}(\text{ob}_3)$ あるいは $[\text{Co}(\text{tmd})_3]^{3+}$ と同じぐらいの順位を占めるであろう。しかし実際には $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ よりも少し後で、 $[\text{Co}(\text{pm})_3]^{3+}(\text{lal}_2\text{ob})$ よりも少し前に溶離される $[\text{Co}(\text{tmd})_3]^{3+}$ よりもかなり早く溶離されることから $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ の配座は硫酸イオンとのイオン会合状態においては *tris-lal-twist* であろうと推定できる。

このことから $[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ は水溶液中で *tris-lal-twist* (*skew-foot*) の配座をとる L-酒石酸イオンとの水素結合によるイオン対を形成すると考えられる。そしてこのイオン対の構造は $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ と L-酒石酸イオンとのイオン対に類似している、L-酒石酸イオンに対して $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ と同様の立体選択性を示すものと考えられる。

$[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$ は 1 異性体において *tris-lal-twist* 構造をとった場合錯体の三回軸方向へ配向した三本の N-H の組は時計回りの方向にねじれをいれる (*tris-chain* 構造をとったとしてもこの傾向は同様である) (Fig. 21)。このようなねじれ方向は前の章で述べたよ

うに $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の 1 異性体の場合と全く逆の傾向がある (Fig. 7)。このことから L-酒石酸イオンの、このトリスジアミンコバルト(III)錯体に対する立体選択性に三軸方向のつた三本の N-H の組のおどきの向きは関係があるとしてもその影響は非常に小さいと考えられる。

5. 結 論

酒石酸基をエステル結合あるいはエーテル結合でセフデックスに結合させた二種類の光学活性セフデックス陽イオン交換体 (TA(ES)-セフデックスと TA(ET)-セフデックス) をとくに非常に簡単な方法で合成することができた。特に TA(ES)-セフデックス (エステル型結合) の場合、イオン交換容量を容易に増加することができ、このイオン交換体を担体とするオラムクロマトグラフィーで硫酸ナトリウム水溶液と溶離液として $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ を効果的に完全分割することができた。これは液体クロマトグラフで溶離液に分割剤 (光学活性体) を含まない; 実質的にははじめの錯体分割の例である。一方、エーテル結合をもつ TA(ET)-セフデックスは $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ に対する立体選択性 (したがって分割効率) は TA(ES)-セフデックスに比べて低いかう完全分割するとうう目的には不向きであるが、

分割可能な構造かどうかの判定(光学活性証明法)の目的には十分適用可能である。よってアルカリ性溶液中でも酒石酸基の結合が切れるということがなくきびしい溶液条件下で使用することができるとはTA(ET)-セフデキソスの一つの利点である。

$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の分割は前にも述べたように他のクロマトグラフィーによっても完全分割が達成されるから今回の分割自体は重要ではないかもしれない。しかし今回のように担体に光学活性基を結合して用いるという方法は種々の光学活性体の場合に適用可能である。なぜなら、光学活性体が貴重で高価なものであることも一度結合しておけば溶離液にはこの光学活性体を必要としないからである。

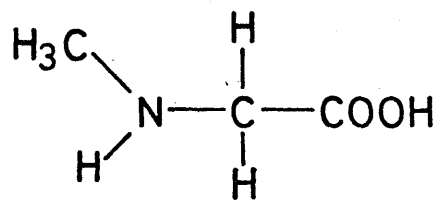
また、D-TA(ES)-セフデキソソラムで溶離液としてL-酒石酸ナトリウム水溶液を用いて $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ を分割した場合のように二重の選択性を利用して分割効率を飛躍的に向上させることもできるから、今回の方法は液体クロマトグラフィーによる金属錯体の分割法のさらに広い応用あるいは発展に十分寄与できるものであると考えられる。

Ⅲ. サルコシナトビス(エチレンジアミン)コバルト(Ⅳ)錯体の 立体選択性と立体選択的イオン会合

1. 序 論

二級アミンの一種であるサルコシン(N-メチルグリシン)はコバルトイオンに配位する時配位した窒素原子は不斉性をおびることになる。すなわち窒素原子のまわりの絶対配置がRかSの二通り存在することになる。よってサルコシナトビス(エチレンジアミン)コバルト(Ⅳ)錯体 ($[Co(AA)_2(en)_2]^{2+}$) はコバルト原子のまわりの絶対配置すなわち Λ と Δ の配置と合わせて全部で四種の異性体が可能である。これらは $\Delta(R)$, $\Delta(S)$, $\Lambda(R)$, $\Lambda(S)$ の四種である(ここにカマコ内は窒素原子のまわりの絶対配置を示す)。これらの中で $\Delta(R)$ と $\Lambda(S)$ と $\Delta(S)$ と $\Lambda(R)$ はお互いに対掌体の関係があるから構造上の違いは $\Delta(R)$ と $\Delta(S)$ だけでも説明できる。Fig. 21 にこれら二種の構造を示す。

分子模型(ドライディングモデル)の考察によると $\Delta(R)$ 異性体ではサルコシナトのN-メチル基がとなり合う一つのエチレンジアミンキレート環に近すぎメチル基の水素とエチレンジアミンのメチレン基の水素との間で非結合性の相互作用(反発)が増加する。しかし



Sarcosine (N-methylglycine)

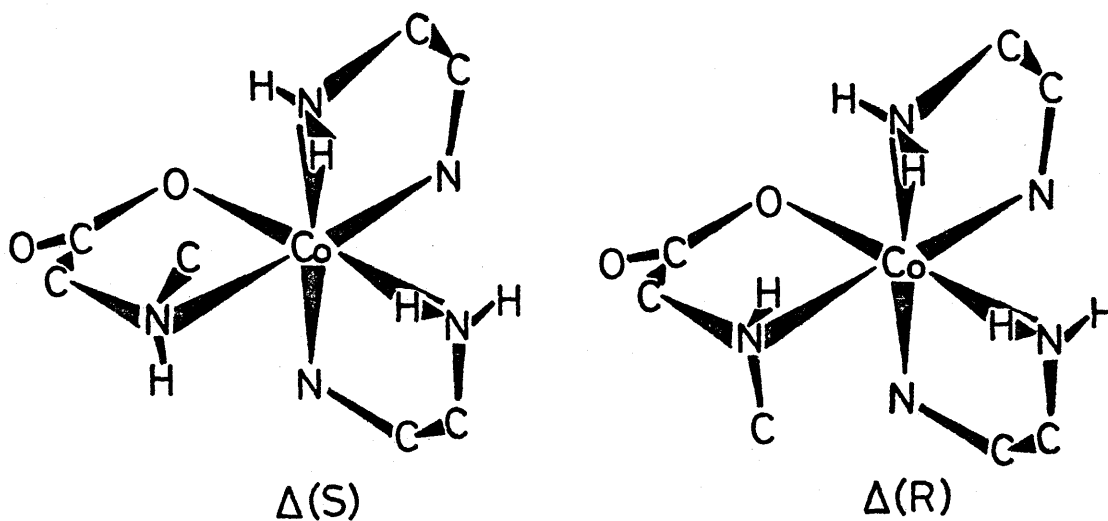


Fig. 22. Schematic representation of the structures of Δ -[Co(*S*-sar)(en)₂]²⁺ and Δ -[Co(*R*-sar)(en)₂]²⁺ viewed along the pseudo-C₃ axis.

$\Delta(S)$ 異性体ではこのN-X4ル基は錯体の擬似三回軸方向に向いて
 いる上のような相互作用からのがみている。このため $\Delta(R)$ 異性体
 は $\Delta(S)$ 異性体と比べて構造的に不安定であると考えられる。

この錯体の異性現象について最初に研究したのは Meisenheimer
 である (1924年)⁵⁹⁾。彼はこの錯体について窒素原子のまわ
 りの絶対配置が異なる異性体に分割が可能でありとし、実際一部
 の異性体については純粋(光学的に純粋)な状態にとりだすことがで
 きたと主張した。

$[Co(OAc)(en)_2]^{2+}$ をまず (+)-ブロモカンファー スルホン酸を用いて分
 割すると $[M]_D = +2020^\circ$ と $[M]_D = -923^\circ$ の値をもつ (サブロモイソ
 ンファー スルホン酸塩が得られた。この中で $[M]_D = +2020^\circ$ のジアス
 テレオマーは再結晶をくり返したところ $[M]_D = +2290^\circ$ となった。
 このものは水溶液に放置すると変旋光を起こして再び $+2020^\circ$ と
 なったところから $[M]_D = +2290^\circ$ のジアステレオマーは純粋な
 $(C_0+, N+)$ 異性体であり、^{*5)} こゝが水溶液中において窒素原子の
 まわりの絶対配置の反転により $(C_0+, N\pm)$ となったと考えた。一
 方、 $[M]_D = -923^\circ$ のジアステレオマーは再結晶により $[M]_D = -860^\circ$

*5) Meisenheimer は旋光度の符号にしたがって $+$ と $-$ の C_0
 原子と窒素原子のまわりの絶対配置をあらわした。こゝによると
 四種の異性体は $(C_0+, N+)$, $(C_0+, N-)$, $(C_0-, N+)$, $(C_0-, N-)$ となる。

となり、これは水溶液中でやはり変旋光して最初のものとほとんど同じ -930° に落ちるから、 $[M]_D = -860^\circ$ のジアステレオマーは $(Co-, N+)$ 異性体であり水溶液中で $(Co-, N\pm)$ となったと考えた。

これらのことから Meisenheimer は $[Co(sar)(en)_2]^{2+}$ を (+)- α -ブロモカンファー・スルホン酸塩として分割するとコバルト原子のまわりの絶対配置にしたがって分割が達成され、各々のジアステレオマーをさらに再結晶することにより空素原子のまわりの配置が異なる異性体に分離することができたと考えたのである。

Halpern は 1966 年にサルコシナトテトラアンミンコバルト(II)錯体 $[Co(sar)(NH_3)_4]^{2+}$ の分割に成功し、⁶⁰⁾ これらの分割された対掌体が、配位したサルコシナトの空素原子のまわりの絶対配置を異にする光学異性体があることを明らかにした。⁶¹⁾ さらにこの空素原子のまわりの絶対配置は水溶液中で容易に反転することを見出した。

同じ年に Buckingham は $[Co(sar)(en)_2]^{2+}$ について Meisenheimer の実験を追試した。⁶²⁾ 彼は $[Co(sar)(en)_2]^{2+}$ を (+)- α -ブロモカンファー・スルホン酸塩として分割して $[M]_D = +2050^\circ$ と $[M]_D = -970^\circ$ のジアステレオマーを得たが、これらの再結晶生成物において水溶液中における変旋光を観測することができなかった。そこで上の二つのジアステレオマーをヨウ化物に変えたも

のついでに各種の測定を行ない次のような結論を導いた。

$[\text{Co}(\text{sar})(\text{en})_2]^{2+}$ には Meisenheimer のように窒素原子のまわりの絶対配置を異にする異性体（ただしコバルト原子のまわりの配置が同じものについて）が両方とも存在するのではなく、サルコシナトは立体選択的に配位する結果、より安定な構造を有する $\Lambda(R)$ と $\Delta(S)$ の異性体のみを生成するといふのである。

彼はまた配座エネルギー解析を行ない、 $\Delta(S)$ 異性体は $\Lambda(R)$ 異性体と比べて安定であり、 $\Delta(S)$ と $\Lambda(R)$ の間のエネルギー差は $10.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ と大きいことから $\Delta(R)$ 異性体が生成しないことがよく説明できるとした。このことに加え彼の得た $[\text{M}]_D = -970^\circ$ のジアステレオマーをヨウ化物に変えたものの X 線結晶解析を行なった結果これが $\Delta(S)$ 異性体と帰属されたこともあって、⁽⁶³⁾ 構造的に不安定なもう一方の異性体 $\Delta(R)$ （あるいは $\Lambda(S)$ ）は存在しないと信じられた。そしてこの以来現在までこの $[\text{Co}(\text{sar})(\text{en})_2]^{2+}$ 錯体は配位子間の立体規制のために安定な異性体のみを生成する典型的な例の一つであるとされきたのである。⁽⁶⁴⁾

しかし、その後（1975年）Buckingham は再びより精密に配座エネルギー解析を行ない $\Delta(S)$ 異性体と $\Delta(R)$ 異性体との間のエネルギー差が以前の値ほど大きくなるといふ結果を得た。⁽⁶⁵⁾ このエネルギー差から $\Delta(R)$ 異性体は計算上は約 5% ほど存在することに

なると示唆したが、彼らはこの異性体の存在を確認することができなかったためむしろ彼ら自身の計算結果を否定する方向にある。

そこで今回の研究では $[\text{Co}(\text{Aar})(\text{en})_2]^{2+}$ において合計 2 種類の異性体のすべてが存在するのかどうかという Meisenheimer の研究以来 50 年間にわたる問題に決着をつけることを主目的とした。この錯体の $\Delta(\text{R})$ 異性体と $\Lambda(\text{S})$ 異性体は実際に存在し、この単離できるとすればこれらの異性体は構造的に興味深いものがある。なぜなら Fig. 22 からわかるように、これらの異性体には擬似三回軸方向にほぼこれと平行にのびた三本の N-H が存在しており三回軸方向の一方の側は $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ と類似しているからこれと同様の立体選択的イオン会合を示すことが期待されるからである。

2. 実験

試料の合成： サルコシナトビス(エチレンジアミン)コバルト(II) ヨウ化物は Lin と Douglas の方法⁶⁶⁾に従って $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ とサルコシンから合成した。得られたヨウ化物は少しアルコールを加えた水から二回再結晶して精製後減圧下で乾燥した。

元素分析値 (計算値)： C, 16.14 (16.55); H, 4.26 (4.18); N, 13.44 (13.52)%。

異性体の分割: Buckingham の方法⁶²⁾ を少し変えて

$[\text{Co}(\text{sal})(\text{en})_2]^{2+}$ の分割を行なった。約 40°C に加温した錯体のラセミ体水溶液に、錯体に対し2倍の少し過剰の (+)-ブromoオニファースルホン酸銀 ($\text{Ag} (+)\text{-BCS}$) を水にけんたくさせたものを加えてかくはんした。約30分後に生じたヨウ化銀の沈澱を3別し、沈澱を水で洗った。3液と洗液は合わせて水浴上で蒸発乾固した。得られた錯体の (+)-ブromoオニファースルホン酸塩, $[\text{Co}(\text{sal})(\text{en})_2] \{ (+)\text{-BCS} \}_2$, を水とアルコールの混合溶媒から再結晶した。結晶は 518nm 付近で最大の負の CD 強度を示し、一方母液は同様の波長域で正のピークを示した。この後分別結晶をくり返した。分割程度を推定するためまでに述べたみかけの不斉係数すなわち θ 値 ($\Delta\epsilon_{518}/\epsilon_{495}$) を結晶と母液について測定し、この値が最大でほとんど一定値となったところまで分別結晶をやめた。結局もともと不溶性の結晶についてこの値は -0.014 となり、母液側では $+0.015$ となった。このようにして分割された異性体のうち前者の異性体を M 錯体(異性体)とし、後者を P 錯体(異性体)と以下ではよぶことにする。

SP-セフデックスクラムクロマトグラフィーによる分離: M 錯体の (+)-ブromoオニファースルホン酸塩(約 0.2g) の水溶液を小容量(約 5ml) の SP-セフデックスクラムに注ぎこみ錯体を吸着させた。

この SP-セフデョクスを別の SP-セフデョクスカラム ($\phi 2.7 \times 137$ cm) の上部に移し 0.12 M トタルトアチエン酸ナトリウム, $\text{Na}_2[\text{Sb}_2(\text{L-C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2]$, (pH 約 3.5) で溶離したところニつのバンドに分かれた。これらのバンドを溶離順に M-I, M-II とする (Fig. 23 (c))^{*6)}。同様に, P 錯体を溶離するとやはりニつのバンド (P-I と P-II) に分かれた (Fig. 23 (b))。一方, 分割前のラセミ体そのまま溶離したところニつのバンド (これらの溶離順に A, B とする) に分かれた (Fig. 23 (a))。これらのカラムクロマトグラフにおいて分離したバンドを表わす M-I, M-II, P-I, P-II の記号はこれらのバンド中に含まれる異性体あるいはその混合物を示す時にも用いることとする。

溶出液から異性体の塩化物の単離: M-I バンドの溶出液は, 塩酸で酸性にした水 (pH 約 3, ここに酸性にしたのはごきりだけ異性化を防ぐためである) で約 20 倍に希釈後, 再び小容量の SP-セフデョクスカラムに通して錯体を吸着させた。SP-セフデョクスの未吸着部分を完全に H 型にするため大過剰の塩酸酸性水でカラムを洗った後, 0.5 M 塩酸で溶離した。M-I 異性体を含む 0.5 M 塩酸溶液は五酸化リンと水酸化カリウムを入れた真空デシ

*6) ただし Fig. 23 は $\phi 1.5 \times 121$ cm のカラムを用いて行なった結果を示したものである。

ケータ-中ゾ減圧下にほとんど乾固するぐらゐまで濃縮した。得
 る小た濃厚溶液にエタノール次ゾエ-テルを加えゾ塩化物を沈
 澱させゾ過後減圧下ゾ乾燥させた。全く同様な方法ゾ M-II, P-I,
 P-II 異性体の塩化物が得られた。以下にこゝろ異性体の元素分析
 値を示す。

M-I(P-I) 実測値: C, 20.47 (20.51); H, 6.55 (6.33); N, 16.57
 (16.57)%.

計算値 $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COO})(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$:
 C, 20.47; H, 6.63; N, 17.06%.

M-II(P-II) 実測値: C, 22.24 (22.40); H, 6.33 (5.88); N, 18.15
 (18.38)%.

計算値 $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COO})(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:
 C, 22.47; H, 5.93; N, 18.72%.

測定装置: 吸収スペクトルは島津 UV200S 型分光光度計を
 用いて室温中ゾ 1cm 石英セルにより測定した。測定試料溶液は
 0.5 M 塩酸に約 4×10^{-3} M ズ錯体を溶かしたものである。CD ス
 ペクトルは同様に 0.5 M 塩酸に溶かした約 10^{-3} M の錯体溶液に
 いて 1cm セルを用いて日本分光 J-20 型 CD 測定装置ゾ測定を行
 なつた。

^{13}C NMR の測定には日本電子 JNM FX-60 型を用いた。測定温

度はプローブ内温度(35°C)である。0.5 cmの内管を挿入した内径1.0 cmの試料管を用い、内管中のD₂O(ロッキンゲナル用)に溶かしたジオキササンを化学シフトの外部標準として用いた。化学シフト値はジオキササンより低磁場側を負、高磁場側を正とした。試料溶液は濃度約0.1 Mであり、明りょうなスペクトルを得るために40000~50000回の積算を行なった。

変旋光速度の測定(異性化速度の測定): 各異性体を0.1 M 酢酸緩衝溶液(pH 5.66)に 3.0×10^{-3} Mの濃度で溶かしCDスペクトルの時間変化を測定した。測定温度は30.0°C(一部は28°C)である。IとIIの異性体は465 nm付近でもっとも著しいCD強度変化を示すから、波長を465 nmに固定してCD強度の変化を観測した。測定は少くとも半減期の約3倍時間まで行なった。

異性体の平衡濃度比の測定: 各異性体約20 mgをTable 13にある各種の水溶液約10 mlに溶かし水酸化ナトリウム水溶液を少し加えて微アルカリ性(pH約8)にした。この溶液を25.0°Cで三日間放置して異性化させ十分に平衡に達せしめた後、0.5 M塩酸を加えて酸性にした(pH約3)。この溶液を塩酸酸性にした水で希釈して小容量のSP-セパデックスに吸着させた。このSP-セパデックスを別のSP-セパデックスカラム(φ1.5 × 87 cm)の上部のせて0.12 M Na₂[Sb₂(L-C₄H₂O₆)₂]を溶離液としてカラマクロマ

トグラフィーを行なった。そして溶離曲線の各バンドの面積比から各異性体の濃度比を得た。

3. 結果と考察

3.1 クロマトグラフィーにおける挙動と異性体の同定

Fig. 23 は同条件で溶離した M 錯体(c), P 錯体(b) 及びラセミ体(a)の溶離曲線を示すものである。各溶離曲線において分離したバンドの面積比は M 錯と P 錯体ではともに約 1:4.5 であり、ラセミ体の場合は約 1:1:9 である。これらの溶離曲線の比較からラセミ体における A と B のバンドはそれぞれ M-I と P-I に対応することは明らかである。またこの後で述べるが A と B の CD スペクトルは全く対掌的であるからこれらの異性体はお互いに対掌体である。バンド C の先端部分の溶出液は 518 nm 付近で正のピークを、そして後端部分の溶出液は負のピークを示しかつこれらの CD スペクトルはほぼ対掌的であることからバンド C は一組の対掌体の混合物である。これらのうち先に溶出される異性体を C_1 として遅く溶出される異性体を C_2 とする。

結局、面積比と溶離順からバンド C は P-II と M-II を合わせたものに対応し、 C_1 は P-II に、そして C_2 は M-II に対応させることができた。

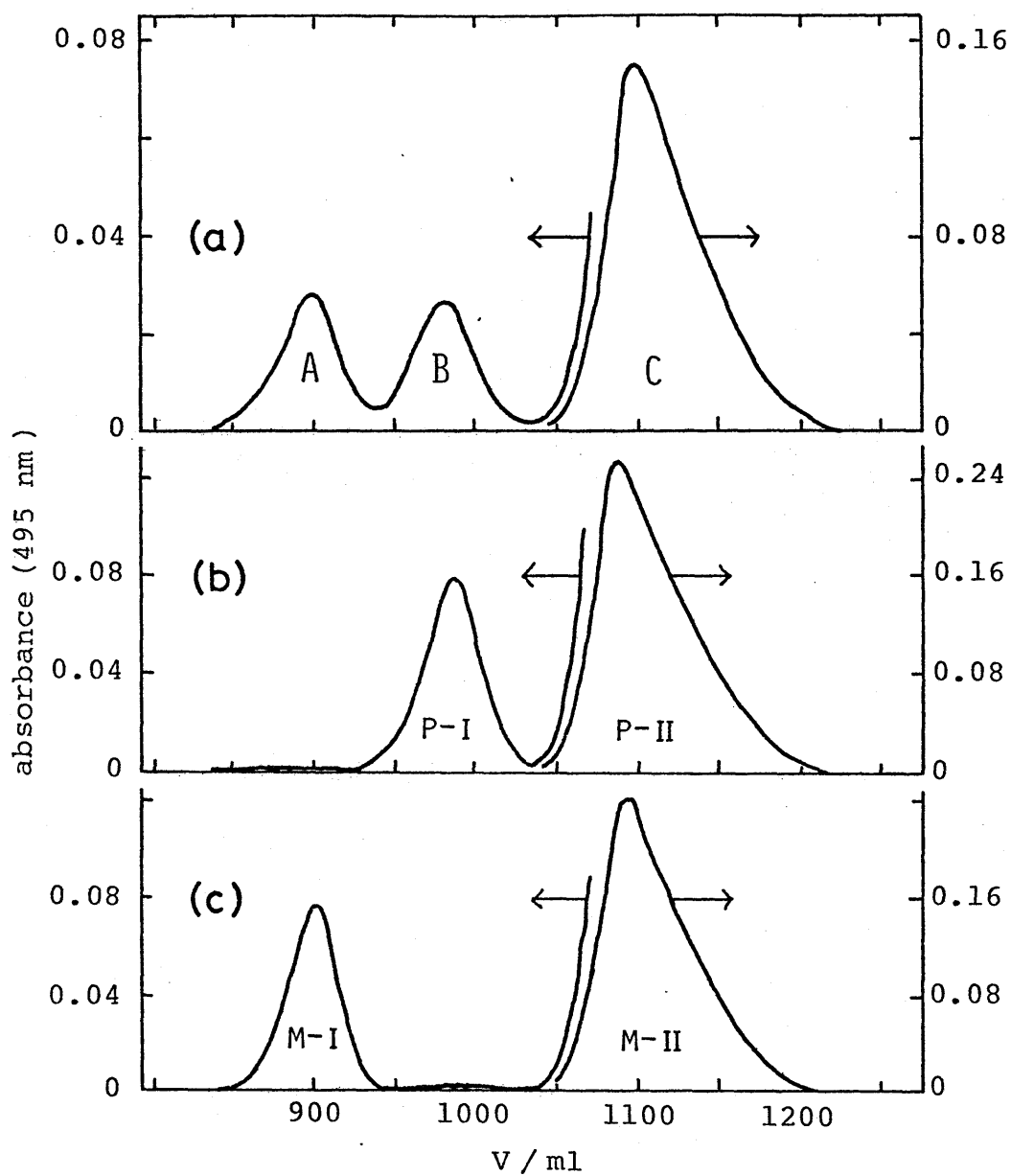


Fig. 23. Elution curves of $rac\text{-}[\text{Co}(\text{sar})(\text{en})_2]^{2+}$ (a), $\{+\}_{518}[\text{Co}(\text{sar})(\text{en})_2]^{2+}$ (b), and $\{-\}_{518}[\text{Co}(\text{sar})(\text{en})_2]^{2+}$ (c), eluted with 0.12 M sodium L-tartratoantimonate(III) on a SP-Sephadex column ($\phi 1.7 \times 121$ cm).

る。バンド C の錯体だけが “異性体の平衡濃度比の測定” の項と同様の方法で平衡させた後再度クロマトグラフィーを行なうと Fig. 23(A) と全く同様の溶離曲線を与えること、またバンド A (あるいはバンド B) の錯体を水溶液中で平衡後再溶離するとバンド A (バンド B) とバンド C の C_2 (C_1) に相当する二つのバンドに分かれることから A は可逆的に C_2 に \rightleftharpoons B は可逆的に C_1 に異性化することがわかる。

かくして、 $[\text{Co}(\text{sal})(\text{en})_2]^{2+}$ のラセミ体水溶液には四種の異性体もなす二組の対掌体が存在することがわかる。そしてクロマトグラフィーによりラセミ体を溶離した場合このうちの二組の対掌体は二つのバンド (A と B) に分かれ完全分割され、もう一組は部分分割される (C_1 と C_2)。しかしながら、(+)-プロモオキシフェニルフォン酸塩による分割を併用することにより完全に分割あるいは分離された四種の異性体 (P-I, P-II, M-I, M-II) を得ることができ、これらの異性体は、 $[\text{Co}(\text{sal})(\text{en})_2]^{2+}$ の二組の対掌体からなる四種の可能な異性体もなす $\Lambda(R)$, $\Delta(S)$, $\Lambda(S)$, $\Delta(R)$ に対応するものである。

M-II 異性体の CD スペクトル (Fig. 25) は Buckingham⁶²⁾ によつて得られた (+)- $[\text{Co}(\text{sal})(\text{en})_2]^{2+}$ のものに非常に類似している。そしてこの異性体の絶対配置は X 線結晶解析により Δ - $[\text{Co}(\text{S-sal})(\text{en})_2]^{2+}$

と帰属さしめるから⁶³⁾ M-IIはこの $\Delta(S)$ 異性体に帰属できる。さ
ししてM-II異性体と対掌的な関係にあるP-II異性体は $\Lambda(R)$ 異性体と
同定できる。また今回のような実験条件のもとでコバルト原子の
まわりの配置の反転(ラセミ化)が起こることは考えらるること
と、上で述べた異性化の関係からM-I異性体とM-II異性体
はサルコシナトの窒素原子のまわりの絶対配置だけが異なる関係
にあると考えらる。だからM-I異性体は $\Delta(R)$ 異性体と同定でき
るさしして同様の関係からP-I異性体は $\Lambda(S)$ 異性体に帰属できる。
各異性体の帰属の結果をTable 10にまとめ示す。

結局、M-I ($\Delta(R)$)とM-II ($\Delta(S)$)さししてP-I ($\Lambda(S)$)とP-II ($\Lambda(R)$)
はお互いにサルコシナトの窒素原子のまわりの配置を異にする異
性体の関係にある。pH3.2の水溶液である0.12M $\text{Na}_2[\text{Sb}_2(\text{L-C}_4\text{H}_2\text{O}_6)]$
を用いてこれらの異性体を分離することができたことから、酸性
水溶液中ではサルコシナトの窒素原子のまわりの配置の変化すな
わちエピ化反応は非常に遅いことが推定さる。このことはP-I
異性体を溶離剤である0.12M $\text{Na}_2[\text{Sb}_2(\text{L-C}_4\text{H}_2\text{O}_6)]_2$ の中にあるいは上
述べた塩酸酸性の水に溶かし一週間室温で放置しても測定でき
るほどのCD変化を示さなかったことから確かめられた。

M錯体の(+)-ブromoカンファースルホン酸塩を酸性の水(pH約3)
に溶かしたものをこの実験の項で述べたオラムクロマトグラス

Table 10. Assignments and abbreviations of the isomers

Isomer	Assignment	CD sign ^{a)}	Abbrev.	Relative stability
P-I	$\Lambda(+)$ ₅₈₉ [Co(<i>S</i> -sar) (en) ₂] ²⁺	{+} ₅₁₈	$\Lambda(S)$	less stable
P-II	$\Lambda(+)$ ₅₈₉ [Co(<i>R</i> -sar) (en) ₂] ²⁺	{+} ₅₁₈	$\Lambda(R)$	stable
M-I	$\Delta(-)$ ₅₈₉ [Co(<i>R</i> -sar) (en) ₂] ²⁺	{-} ₅₁₈	$\Delta(R)$	less stable
M-II	$\Delta(-)$ ₅₈₉ [Co(<i>S</i> -sar) (en) ₂] ²⁺	{-} ₅₁₈	$\Delta(S)$	stable

a) The {+}_λ and {-}_λ symbols represent the sign of CD at λ nm.

一を行なうた時溶離曲線はM-Iに対応する非常に小さなピークとM-IIの大きなバンドに分かれ、これらの面積比は1:23であった。普通の中性の水溶液中の場合にはこの比率は1:4.5であったからM-I異性体が非常に少ないことがわかる。このことは(4-ブromoカンプーンスルホン酸塩として分別結晶において難溶性塩として得られたジアステレオマー(M錯体)はほとんどM-II異性体のみから成ったことを示すものである。一方、中性あるいはアルカリ性水溶液中ではただちに上のエピ化反応が起きてM-I異性体とM-II異性体の平衡混合物となる。

溶離曲線の比較からわかるようにより不安定な構造の異性体すらもM-IとP-Iが安定な異性体M-IIとP-IIに比べて早く溶離されることは、前者の対掌体の組が溶離液中の $[Sb_2(L-C_4H_2O_6)_2]^{2-}$ イオンとより強くイオン結合していることを示すものである。さらにこの対掌体の組は完全分割されることからこのイオンに対する立体選択性がM-I異性体とP-I異性体の間が大きく異なることを示している。これらのことはM-I異性体とP-I異性体の構造的な特徴から帰因すると考えられる。このことについては後の項で詳しく述べることにする。

3.2 各異性体の吸収スペクトルとCDスペクトル

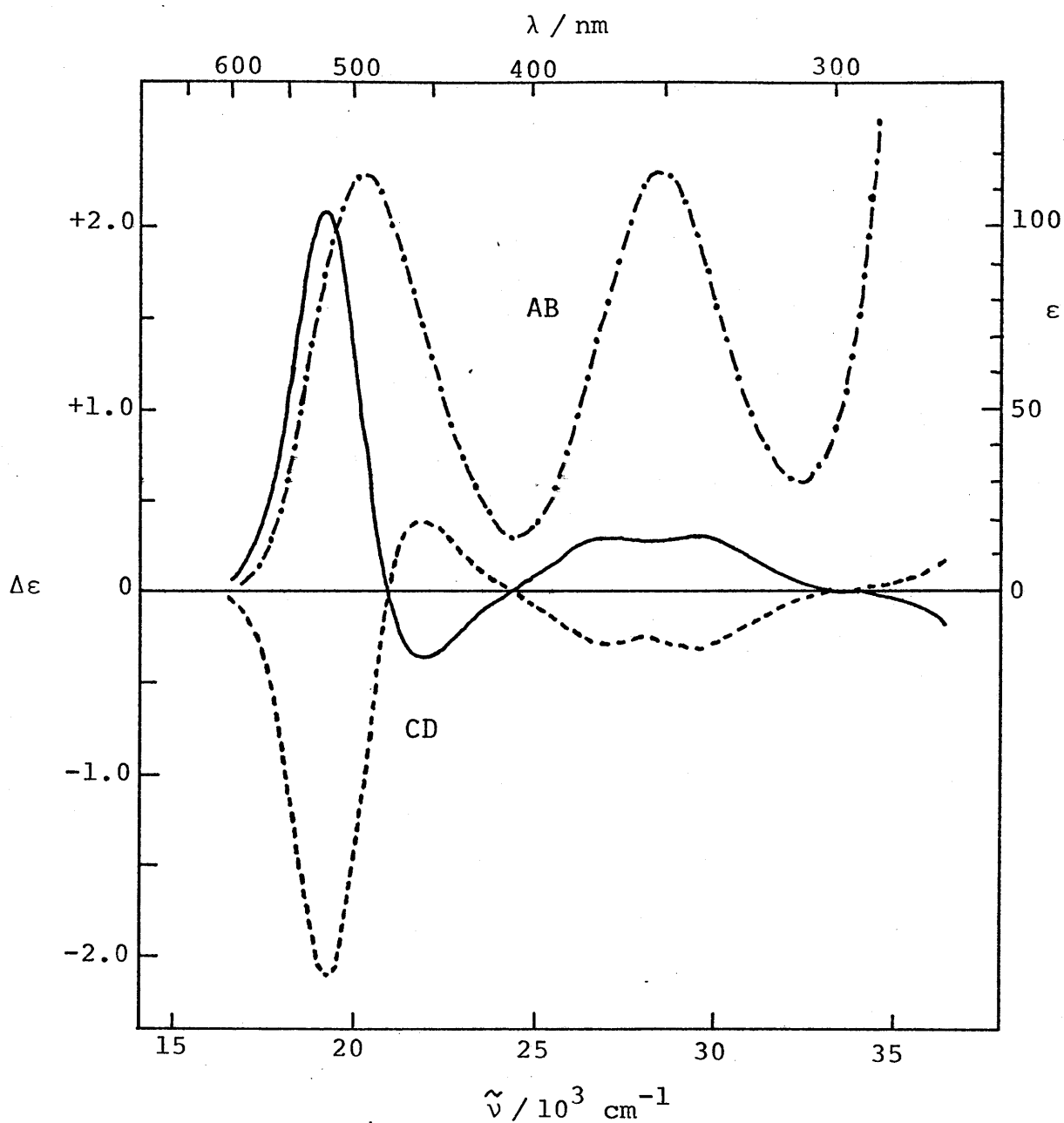


Fig. 24. Absorption spectrum (— — —) of P-I and circular dichroism spectra of P-I (——) and M-I (----) in 0.5 M HCl solutions.

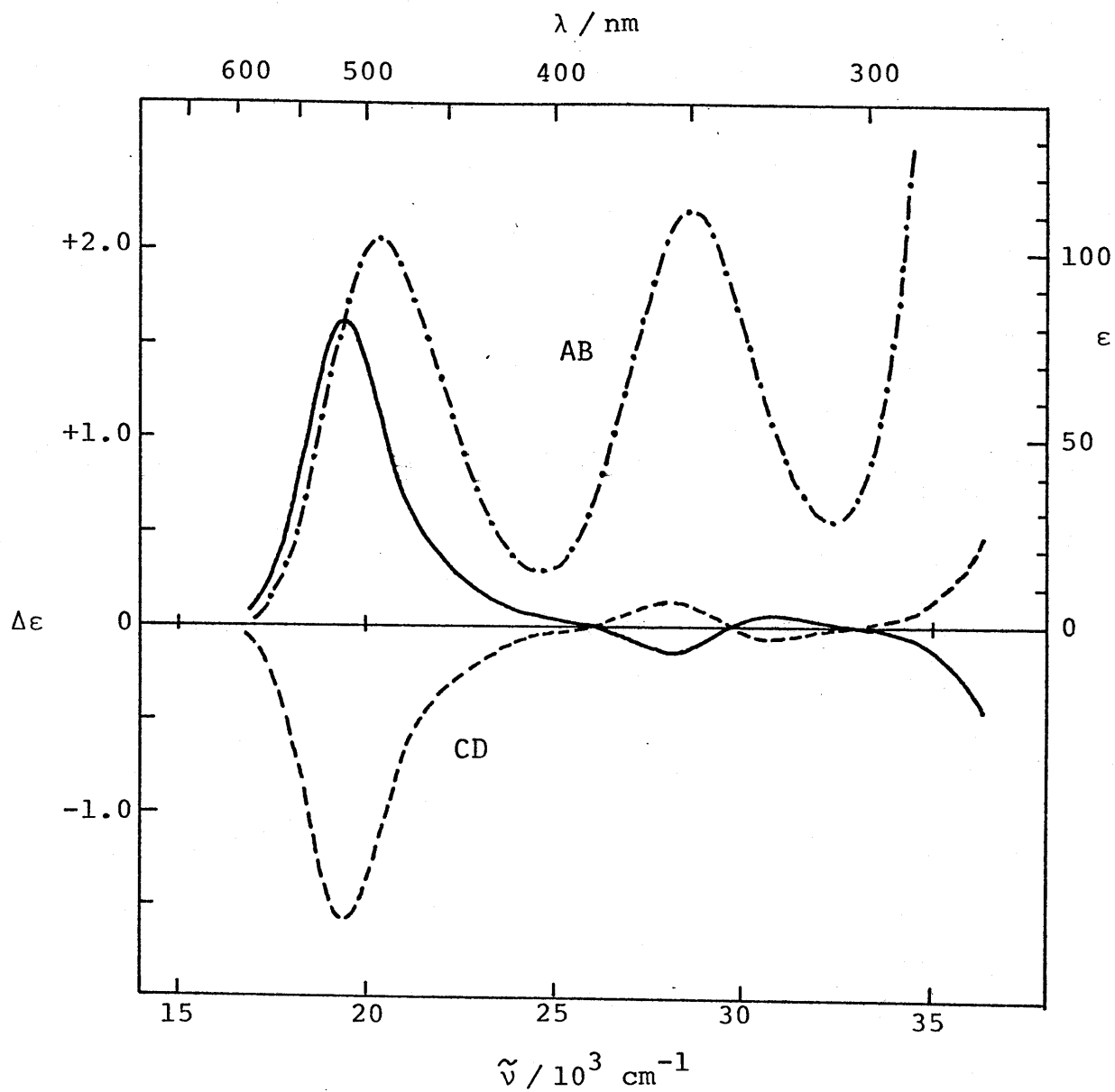


Fig. 25. Absorption spectrum (— · —) of P-II and circular dichroism spectra of P-II (—) and M-II (— — —) in 0.5 M HCl solutions.

Table 11. Absorption(AB) and circular dichroism(CD) spectral data

Complex	AB peaks		CD peaks		
	$\tilde{\nu}/10^3 \text{ cm}^{-1}$	ϵ	$\tilde{\nu}/10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\Delta\epsilon$	
$\Delta\{-\}_{518}[\text{Co}(R\text{-sar})(\text{en})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ (M-I)	1st band	20,3	114	19.2	-2.10
				21.9	+0.38
	2nd band	28.4	115	27.1	-0.29
				29.4	-0.31
$\Delta\{-\}_{518}[\text{Co}(S\text{-sar})(\text{en})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (M-II)	1st band	20.4	103	19.5	-1.59
	2nd band	28.6	111	28.1	+0.13
				30.8	-0.04

Fig. 24 と Fig. 25 に得られた四種の異性体 (塩化物) の吸収スペクトルと CD スペクトルを示す。また Table 11 に M-I 異性体と M-II 異性体に関してこれらのスペクトルの数値的なデータを示す。

吸収スペクトルを比較するとより不安定な構造をもつと認められる M-I 異性体の ν_1 と ν_2 吸収帯はともに M-II 異性体に比べて $100 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ ほど低波数側にシフトしており、M-I 異性体では配位子場が少し弱くなることを示している。M-I 異性体と P-I 異性体の CD スペクトルは予期したとおり完全に鏡像関係となっており (Fig. 24), M-II 異性体と P-II 異性体においても同様である (Fig. 25)。M-I (P-I) と M-II (P-II) 異性体の CD スペクトルは正八面体場の ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ の $d-d$ 吸収帯領域が主要なピークはともに負(正)と同様であるが、他の点では明らかに異なっている。

光学活性な $[\text{Co}(\text{sal})(\text{en})_2]^{2+}$ のキラリティーはユバルト原子のまわりの絶対配置と、サルコニナトの空素原子の不斉性の二種から成っている。そこで四種の異性体の CD スペクトルから A 配置効果による CD 曲線と不斉な空素原子 (R 配置) による隣接効果の CD 曲線を求めた。これらの結果を Fig. 26 に示す。この図には比較のために $\Lambda (+)_{546} - [\text{Co}(\text{gly})(\text{en})_2] \text{I}_2^{66)}$ と $(-)_{436} - [\text{Co}(\text{R-sal})(\text{en})_2] (\text{NO}_3)_2^{62)}$ の CD スペクトルも示してある。前者は A 配置による

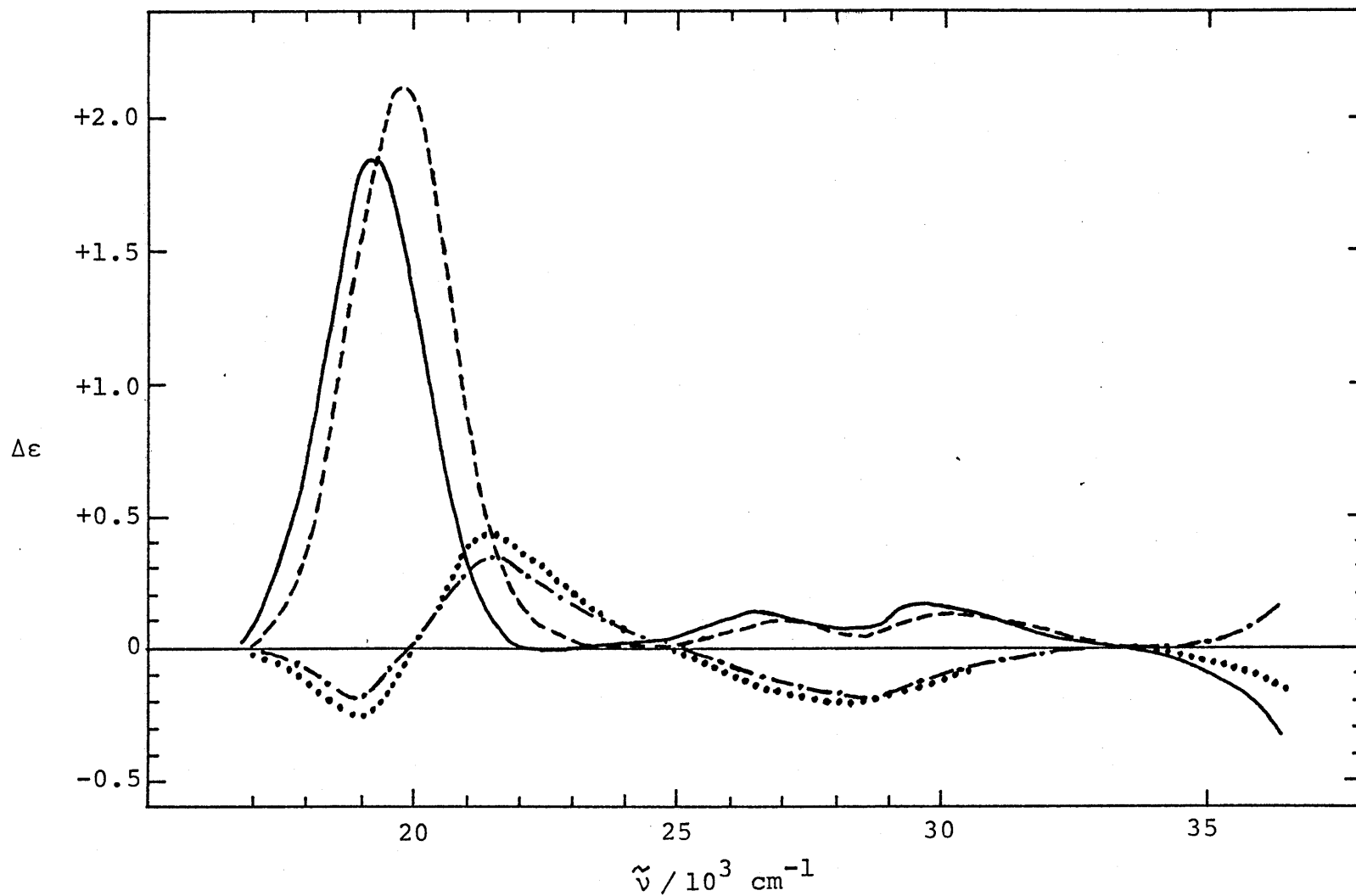


Fig. 26. Configurational and vicinal curves of $[\text{Co}(\text{sar})(\text{en})_2]^{2+}$: $1/2 \times \{(\text{P-I}) + (\text{P-II})\}$ (—) and $1/2 \times \{(\text{M-I}) - (\text{M-II})\}$ (••••), respectively, compared with the CD spectra of Λ - $[\text{Co}(\text{gly})(\text{en})_2]^{2+}$ (---) and $(-)_589[\text{Co}(\text{R-sar})(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (-.-).

キラリティーだけがそのものであり、後者はサルコシナトの不斉窒素原子によるキラリティー（R配置）だけが保持してゐるものである。Fig. 26 からわかるように配置効果曲線と隣接効果曲線はともにかなりよく対照錯体のCDスペクトルと一致してゐる。このことはまた得られた四種の異性体の絶対配置の帰属が正しかったことを示すものである。

得られたΛ配置効果曲線は対照錯体である $\Lambda(+)$ 546- $[\text{Co}(\text{gly})(\text{en})_2]^{2+}$ のCDスペクトルと主要な正のピークのところを少し異なるが、これはエチレンジアミンのキレート環の配座のちがひが与える効果かもしれない。Δ- $[\text{Co}(\text{S-par})(\text{en})_2]\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のX線結晶解析の結果によると、⁽⁶³⁾ この異性体の二つのエチレンジアミンキレート環の配座はδと入である。またこの錯体の擬似三回軸に対してエチレンジアミンの一つのキレート環は *lel* 配座でありもう一つは *el* 配座となっている。一方、Buckingham は⁽⁶⁵⁾ 配座解析の計算からこの異性体においてδ入の配座と入入 (*lel*₂) の配座は同じ最小エネルギーをもつてゐることよりΔ(R)異性体においてはもっとも安定な配座は入入 (*lel*₂) であることを示した。かくしてΔ(S)異性体すなわちM-II異性体とΔ(R)異性体すなわちM-I異性体はお互いに異なる配座のキレート環をもつてゐることはありうることである。よって、各異性体のCDスペクトルから求め

よめた八配位効果曲線にはこのような配座のちがひによる効果が加わちつてくるかもしれない。

3.3 ^{13}C NMR スペクトル

Fig. 27 は $[\text{Co}(\text{sar})(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ の P-II (a) と P-I (b) と \pm (ラセミ体 (c)) の ^1H デカウプリング ^{13}C NMR スペクトルである。すべこの測定は異性化を防ぐため 0.5 M 塩酸中で行なつてゐる。ただしラセミ体の場合は水溶液中で十分平衡させた後に塩酸を加えて 0.5 M 塩酸溶液としたものである。

こゝこのスペクトルの比較からラセミ体のスペクトルは P-II 異性体と P-I 異性体のスペクトルを重ね合せてのものになつており、ラセミ体水溶液が II の異性体を主成分とし、I の異性体を少し含む I と II の異性体の混合物であることは明らかである。

$[\text{Co}(\text{sar})(\text{en})_2]^{2+}$ 錯体には 7 個の炭素原子が存在する。すなわち、二つのエチレンジアミンにおける 4 個のメチレン基の炭素原子と、サルコシナトにおけるメチル基、メチレン基、カルボキシル基の各 1 個の炭素原子である。こゝこの炭素原子数に対応して P-II 異性体のスペクトルはたしかに 7 本の、ほとんど同強度（ただし最も低磁場側の 1 本を除いて）のシグナルを示す (Fig. 26 (a))。

一般にカルボキシル基の炭素原子は緩和時間が長いいため弱いシグ

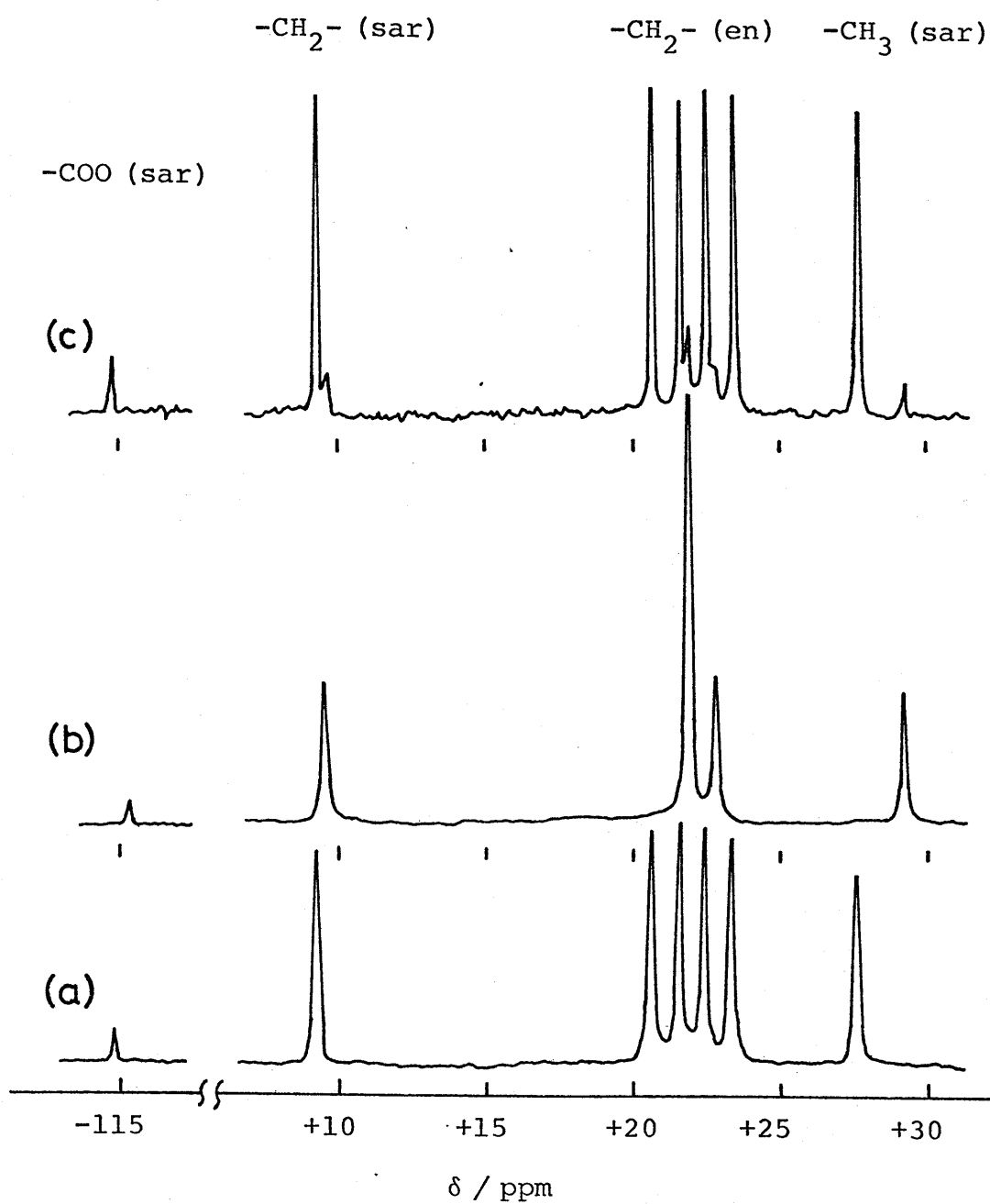


Fig. 27. ^{13}C NMR spectra of $[\text{Co}(\text{sar})(\text{en})_2]^{2+}$ in 0.5 M HCl solutions using dioxane as an external standard: P-II, (a); P-I, (b); racemic complex, (c).

ナルを示しかつ非常に低磁場側にあつちゆるから、⁶⁷⁾こゝろ7本のシグナルのうちも、と低磁場側にある比較的弱いシグナルはカルボキシル基の炭素原子に帰属できる。HとCのフリンギングさせた場合のスペクトルからさうに他の炭素原子のシグナルの帰属ができる。最も高磁場側にあるシグナルは四重線に分残することからこのシグナルはサルコシナトのメチル基の炭素原子に帰属できる。錯体のアミノ基の水素を重水素化したものをD₂Oに溶かしてCフリンギング実験を行なうと、サルコシナト配位子中のメチレン炭素原子のシグナルはエチレンジアミン中のメチレン炭素原子によるシグナルと区別することができる。なぜなら、後者の炭素原子による三重線はとちり合ふメチレン基の水素原子との"long range coupling"によりより複雑になりかゝるのである。しかしながら、エチレンジアミンキレート環の4個の炭素原子によるシグナルを個々の炭素原子に帰属することは困難であつて今回帰属することができなかった。各スペクトルのシグナルの帰属と化学シフト値をTable 12に示す。このTable中には同じ条件下で測定された、 $\text{NaC} - [\text{Co}(\text{gly})(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ に対する化学シフト値も含まれてゐる。

P-I異性体のサルコシナトキレート環のすべての炭素原子のシグナルはP-II異性体のそれらに比して高磁場側にあつちゆる。こゝろの中でもっとも大きくシフトしてゐるのはメチル基のシグ

Table 12. ^{13}C NMR spectral data

Compound	Chemical shifts, δ^{a}			
	$-\text{CH}_3$ (sar)	$-\text{CH}_2-$ (en)	$-\text{CH}_2-$ (sar)	$-\text{COO}$ (sar)
$[\text{Co}(\text{sar})(\text{en})_2]^{2+}$				
P-II	+27.3	+23.2 (1) ^{b)} +22.3 (1) +21.4 (1) +20.4 (1)	+9.14	-116.4
P-I	+28.9	+22.6 (1) ^{b)} +21.7 (3)	+9.40	-116.0
Racemic	+28.7	+27.2	+22.5 ^{c)} +21.7	+23.2 +22.3 +21.4 +20.4
			+9.33 ^{c)} +9.06	--- ^{d)} -116.4
$[\text{Co}(\text{gly})(\text{en})_2]^{2+}$				
		+22.9 +21.8 +21.6 +21.0	+20.5 ^{e)}	-118.4 ^{f)}

- a) Shifts in ppm from dioxane: positive values, upfield; negative values, downfield.
 b) Figures in parentheses are relative intensities. c) Shoulders.
 d) Peak not detected. e) Glycinato methylene carbon. f) Glycinato carboxyl carbon.

ナルのであるからこの P-I 異性体に対し観測された高磁場側へのシフトはサルコシナトキレート環のひずみすなわち、メチル基がとなり合うエチレンジアミンキレート環と接近して非結合性の反発が増加することによつてもたらされたひずみからくるものだろう。このようなひずみの存在は前に述べたように、P-I 異性体の吸収スペクトルが P-II 異性体と比べて長波長側へシフトしていることから推定できる。P-I 異性体と P-II 異性体の ^{13}C NMR スペクトルでもラーフの大きな著しいさがいにはエチレンジアミンキレート環の4個の炭素原子のシグナルである。P-II 異性体においてはほとんど等しい間隔で配列した4本のピークを示すのに対し、P-I 異性体ではこれらの4個の炭素原子のシグナルのうち3個の炭素原子のシグナルが見かけ上等価になり1本のピークになつてゐる (Fig. 27(b))。

P-II 異性体と同様に P-I 異性体は構造の対称性から考えればエチレンジアミンキレート環の4個の炭素原子は互いに等価ではありえないから、ここで見られたシグナルの縮重に対する理由は明らかではない。 $[\text{Co}(\text{tar})(\text{en})_2]^{2+}$ に比べてメチル基が存在しないことから歪のより少ないと思われる $[\text{Co}(\text{gly})(\text{en})_2]^{2+}$ の場合、4個のエチレンジアミン炭素原子は P-II 異性体と同様明らかに分裂してゐる4本のピークを与える (Table 12)。これらのことから上ぞ述

またメチル基の存在による非結合性の反発相互作用がP-I異性体において増大していることが偶然三本のエチレンジアミン炭素原子のシグナルにおいて貝かけ上の等価性を引き起こしたものと考えられる。

3.4 変旋光速度(エピ化速度まもりチサルコシナトの窒素原子のまもりの絶対配置反転速度)

サルコシナトビス(エチレンジアミン)コバルト(II)錯体の一つの異性体は中性あるいはアルカリ性水溶液中でその一部がコバルト原子のまもりの絶対配置を保ったまま比較的速く窒素原子のまもりの絶対配置の反転(エピ化)を起こして異性化したたとえば $\Lambda(R) \rightarrow \Lambda(S)$ する。この結果平衡混合物となる。これらの異性体間ではCDスペクトルが異なるからこのような異性化に伴ってCDスペクトルが変化する。Fig. 28はP-I異性体を酢酸緩衝溶液に溶かした時の480-380nmの領域におけるCDスペクトル変化の例を示したものである。P-I異性体のCDスペクトルは403nmに等吸収点をもち、時間とともに変化し、最後にP-I異性体とP-II異性体との平衡混合物のCDスペクトルを与える。このようなCDスペクトルの時間変化の様子からエピ化反応以外の反応がおきていることが推定できる。

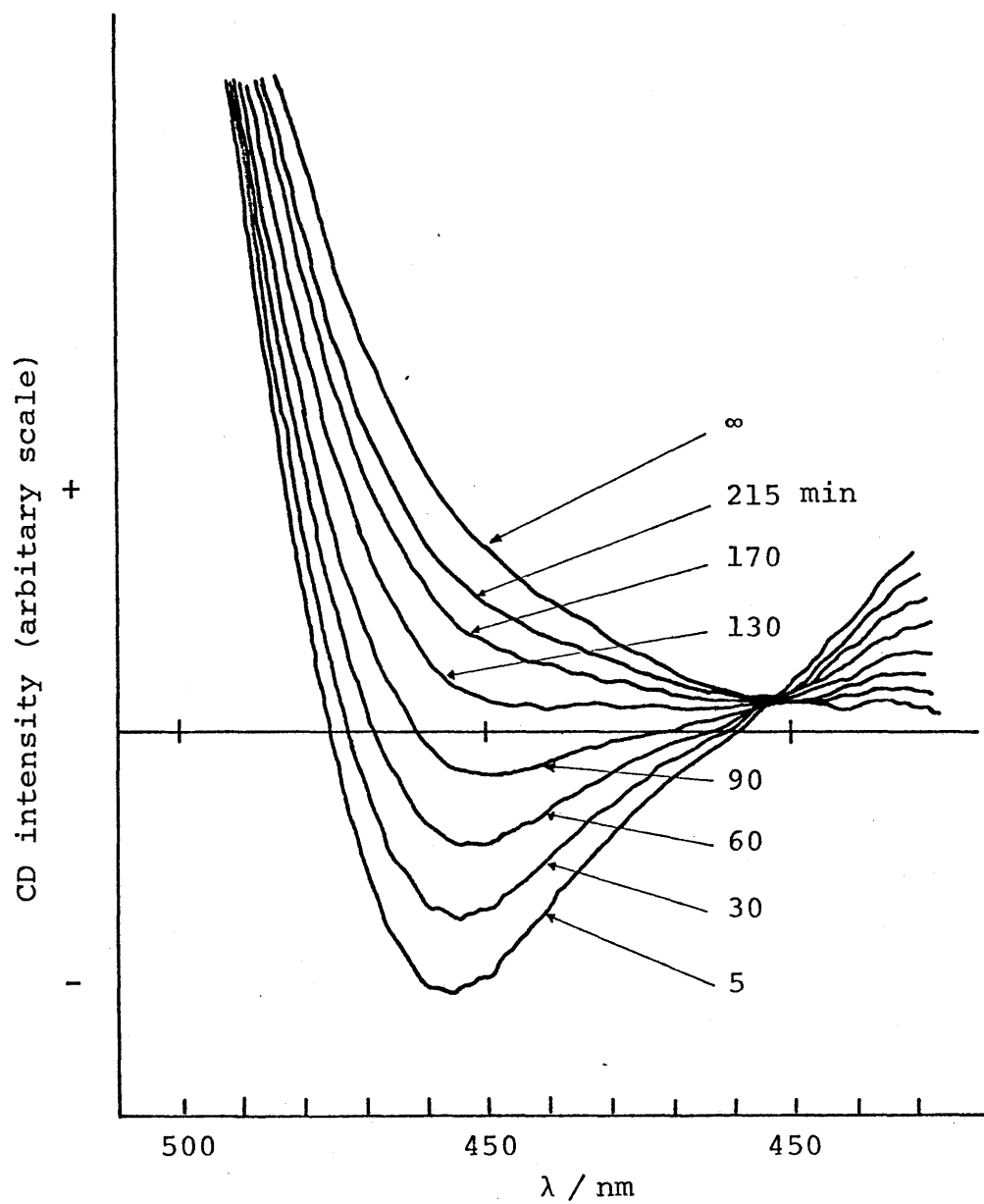
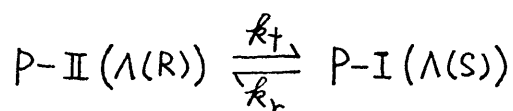


Fig. 28. CD spectra of the P-I isomer in a 0.1 M acetate buffer at 28 °C measured at time intervals.

C D 強度変化の測定は P-I 異性体と出発物質とする場合と P-II 異性体と出発物質とする場合の両方について行なった。どちらの場合にも $\ln |(\Delta E)_t - (\Delta E)_\infty|$ 対 時間 t のプロットは少くとも半減期の約 3 倍以上の時間にもたつて直線となつた。ここで $(\Delta E)_t$ と $(\Delta E)_\infty$ はそれぞれ時間 t と無限大時間(平衡に到達後)における 465 nm での CD 強度である。これらの直線のこうばいから擬似一次反応速度定数 k_{obsd} が求められる。

P-I 異性体を用いた時この値は $3.32 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ であり、P-II 異性体と出発物質とした時には $3.37 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ となつて非常によく一致した。

次の可逆的異性化反応(エピ化反応)



において正反応速度定数 k_f と逆反応速度定数 k_r は、観測された一次速度定数 k_{obsd} と平衡定数 K との間に次のような関係がある：

$$k_{obsd} = k_f + k_r \quad (13)$$

$$K = k_f / k_r \quad (14)$$

平衡到達後測定に用いた反応溶液のカラムクロマトグラフ(実験の項を参照)により異性体の存在比を測定して $K = 0.177$ (Table 13 を参照) と求めることができた。この K 値と k_{obsd} の平均値を

用いて (13) 式と (14) 式から k_f と k_r の値がそれぞれ求められた。

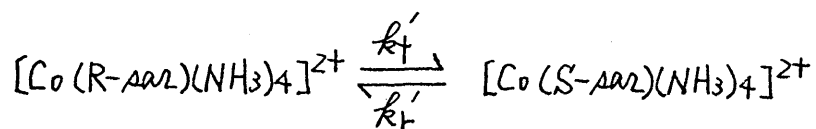
$$k_f = 0.50 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}, \quad k_r = 2.85 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

このようなエピ化反応は水酸イオン (OH^-) の濃度に比例することから、このことから、⁶⁰⁾ k_{obsd} , k_f と k_r に対応する二次反応速度定数である k_1 , k_2 の値を求めることができ:

$$k = k_{\text{obsd}} / [\text{OH}^-], \quad k_1 = k_f / [\text{OH}^-], \quad k_2 = k_r / [\text{OH}^-]$$

これらの式より $k = 7.32 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 1.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 6.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となる。

一方, Halpern は 30.3°C において 0.1 M 酢酸緩衝溶液中で次のような $[\text{Co}(\text{Aar})(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ のラセミ化速度 (エピ化速度) を測定した:



彼らの得た速度定数は $k' = 1.9 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。このラセミ化の場合 $k_1' = k_2' = 1/2 k'$ であるから $k_1' = k_2' = 1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となる。

この錯体の場合サルコシナト以外にキレート環がないから $[\text{Co}(\text{Aar})(\text{en})_2]^{2+}$ 錯体に見られたようなキレート環の間の非結合性の反応によるひずみは存在しない。このような錯体の空素原子の絶対配置の反転速度と, $[\text{Co}(\text{Aar})(\text{en})_2]^{2+}$ における $\Lambda(\text{R}) \rightarrow \Lambda(\text{S})$ の反転

速度がほとんど一致することは注目すべき結果である。存在する後者における反転はよりむしろ構造への拘束であって、予想としては $k_1 < k_1'$ と考えられるからである。だから k_2 の値がこれらの値より数倍も大きいという事は $\Lambda(S)$ 異性体内部において立体的な障害(はずみ)が存在することにより $\Lambda(S)$ から $\Lambda(R)$ へのエピ化反応が“促進”されることを考えた方が妥当であろう。

3.5 平衡時における異性体存在比と立体選択的イオン会合

$[\text{Co}(\text{sar})(\text{en})_2]^{2+}$ 錯体の一つの異性体は水溶液中でサルコシナトの窒素原子のまわりの絶対配置の反転を起こして別の異性体との平衡混合物を与える。この平衡混合物における各異性体の存在比はおのおのの異性体の、溶液中における構造的な安定性のめやすとなるものである。そこで一つの異性体(たとえば M-I 異性体)を 25.0 °C で各種の水溶液に溶かし平衡させこの溶液中に含まれる異性体(M-I と M-II)をオラムクロマトグラフィーで分離して異性体の濃度比を求めた。得られた結果を Table 13 に示す。他の反応(たとえば錯体の分解あるいはコバルト原子まわりの絶対配置の反転)がこの平衡反応の過程でおきこいたことはこのオラムクロマトグラフィーで対応する異性体だけが分離されることから確かである。

Table 13. Equilibrium isomer distributions for $[\text{Co}(\text{sar})(\text{en})]^{2+}$ in various solutions at 25 °C

Solution	Isomer ^{a)}	Isomer portion(%)		Isomer ratio I/II
		I	II	
H_2O	M-I	15.4	84.6	0.182
	M-II	15.1	84.9	0.177
	P-II	15.1	84.9	0.178
0.1 M $\text{Na CH}_3\text{COO}^{\text{b)}$	P-II	15.1	84.9	0.177
0.3 M $\text{Na CH}_3\text{COO}$	M-II	15.3	84.7	0.181
	P-II	15.7	84.3	0.187
	racemic	7.90+7.61	84.5	0.184
0.1 M Na_2SO_4	M-II	18.1	81.9	0.221
	P-II	17.7	82.3	0.215
0.1 M $\text{Na}_2(\text{L}-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)$	M-II	16.3	83.7	0.195
	P-II	16.3	83.7	0.195
0.3 M $\text{Na}_2(\text{L}-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)$	M-II	17.0	83.0	0.205
	P-II	17.8	82.2	0.217

a) Starting substance for equilibration.

b) Kinetic run in the acetate buffer at 30.0 °C (see text).

Table 13にある水に溶かした時の平衡濃度比からわかるように M-I 異性体から出発してもまた M-II 異性体から出発しても約3%の誤差範囲内で同じ異性体存在比を与える。このことから他の一連の実験は出発物質として、より安定な異性体 (M-IIあるいは P-II) のどちらかを用いて行なうとする。

水の中での平衡における I 異性体と II 異性体の存在比は平均してそれぞれ 15.2%と 84.8% であった。この存在比から 25.0°C ににおける平衡定数 $K = 0.177$ したがって自由エネルギーの差 $\Delta G = 4.26 \text{ kJ mol}^{-1}$ の値が得られた。

Buckingham は N-メチルアラニナトビス(エチレンジアミン)コバルト(II)錯体 ($[\text{Co}(\text{N-Me ala})(\text{en})_2]^{2+}$) の立体選択性に関する実験を行ないこの錯体の異性体の平衡濃度比を測定した。⁶⁸⁾ その結果、 $\Lambda\text{-R-}[\text{Co}(\text{N-Me-(S)-ala})(\text{en})_2]^{2+} : \Delta\text{-R-}[\text{Co}(\text{N-Me-(S)-ala})(\text{en})_2]^{2+} = 80 : 20$ あるいは $\Lambda\text{-R-(S)} : \Delta\text{-R-(S)} = 80 : 20$ の存在比を得た。ここで外側の R と S はメチル基のついた窒素原子に関する絶対配置を示し、メチル基内の R と S はアラニナの不斉炭素の絶対配置を示す。 $\Delta\text{-R-(S)}$ の鏡像体は $\Lambda\text{-S-(R)}$ であるから $\Lambda\text{-R-(S)} : \Lambda\text{-S-(R)} = 80 : 20$ と考えられる。また、 $[\text{Co}(\text{ala})(\text{en})_2]^{2+}$ における異性体存在比は $\Lambda\text{-(S)} : \Lambda\text{-(R)} = 50 : 50$ であるから⁶⁹⁾ 上の二つの異性体におけるアラニナの炭素原子の絶対配置のさがいとは異性体の

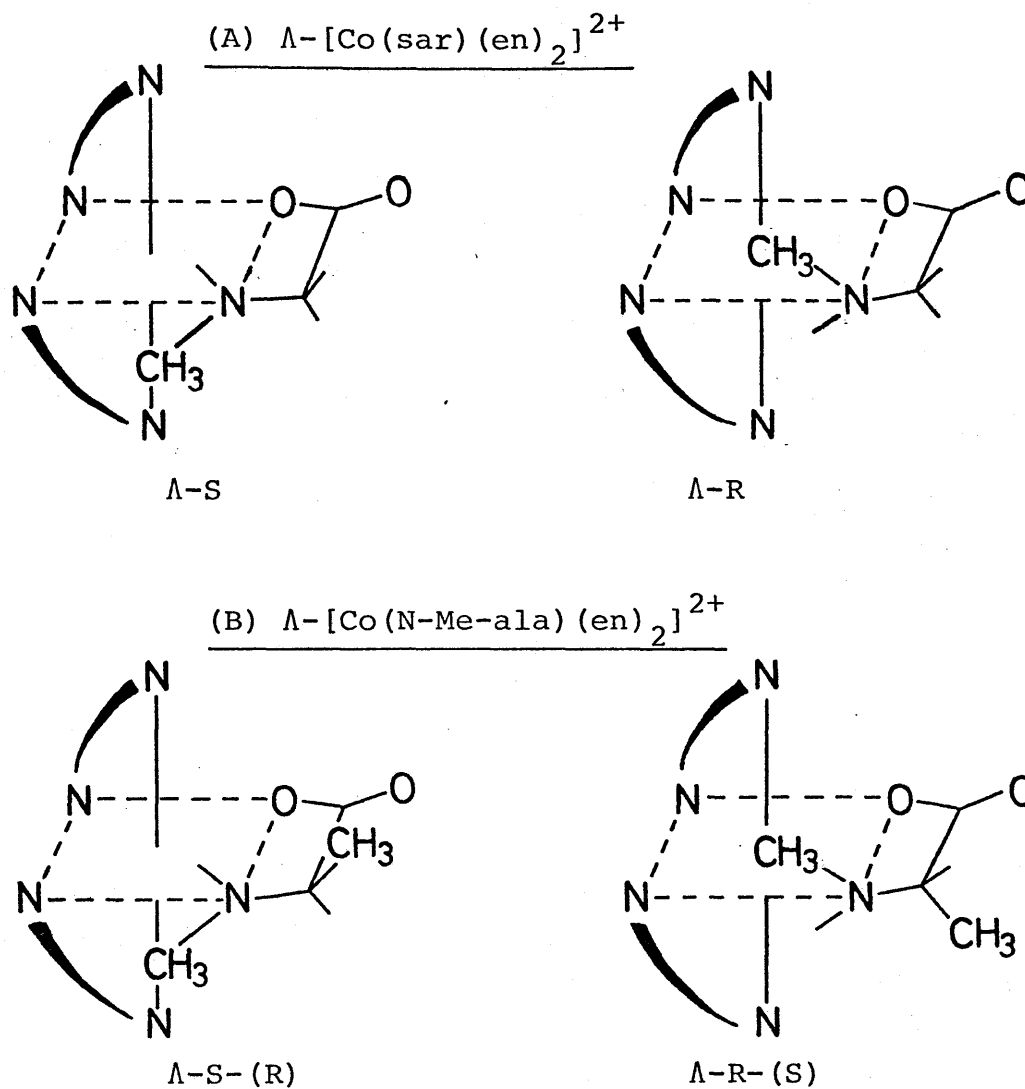


Fig. 29. The structures of the isomers of Λ -[Co(N-Me-ala)(en)₂]²⁺ corresponding to Λ -[Co(*R*-sar)(en)₂]²⁺ and Λ -[Co(*S*-sar)(en)₂]²⁺, viewed along the pseudo-C₃ axis.

存在比に影響しないし、 Λ -R-(S)と Λ -S-(R)の錯体ではN-X4ル基とC-X4ル基はスタガーの関係となっており(Fig. 29(B)を参照) ことからX4ル基間の立体規制はかなり小さいものがあると考えられる。⁷⁰⁾ ことからこのことから Λ -R-(S)と Λ -S-(R)の異性体は Fig. 29に示されるように $[\text{Co}(\text{par})(\text{en})_2]^{2+}$ 錯体のそれぞれ Λ (R)ももちP-IIと Λ (S)ももちP-I異性体に対応する構造をもつといえるであろう。

実際にも今回の $[\text{Co}(\text{par})(\text{en})_2]^{2+}$ 錯体の結果はほぼ同様の存在比ももち15:85を示した。しかしながら Λ -S-(R)の存在比は少し大きすぎるように見える。なぜなら Λ -R-(S) \rightleftharpoons Λ -S-(R)の異性化反応の場合N-X4ルアラニトの窒素原子の配置の反転と同時にアラニトの炭素原子のまわりの配置の反転を伴うからC-X4ル基の立体反発が問題となり、少なくとも Λ - $[\text{Co}(\text{S-par})(\text{en})_2]^{2+}$ よりは錯体内でのひずみが増加しおると考えられるからである。

$[\text{Co}(\text{par})(\text{en})_2]^{2+}$ 錯体のIとIIの異性体間における ΔG の値は Buckingham によつて配座エネルギー解析の計算から求められたひずみエネルギーの差ももち $0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($=3.8 \text{ kJ mol}^{-1}$)とよく一致している。彼らは Δ 錯体において、すでに3.8項で述べたように $\delta\lambda$ -Sと $\lambda\lambda$ -Sの異性体にも最小ひずみエネルギー $3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ を越して $\lambda\lambda$ -Rの配座に対して最小ひずみエネルギー

一、 $4.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ を与えてゐる。だから $\delta\lambda$ (あるいは $\lambda\lambda-S$) は $\lambda\lambda-R$ よりも $0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ だけ安定であるとしてゐる。^{*7)}

酸素酸イオンを添加することにより平衡時におけるI異性体の存在比が高められる。0.3 M 酢酸ナトリウム中ではこのような傾向は実験誤差によつて44%かくさぬところではっきりしないが、0.1 M 硫酸ナトリウムの場合にはこの効果が非常によくあらわれる。同じ濃度でL-酒石酸イオンを共存させた時には硫酸ナトリウムの時ほどではないがやはりI異性体の存在割合が増加してゐる。しかし、この濃度での共存ではP錯体とM錯体の間で存在比に差は見られぬ。0.3 M L-酒石酸ナトリウムの場合には明らかにP-I異性体の方がM-I異性体に比べて存在比が大きくなる。つまりL-酒石酸イオンの、この異性体に対する立体選択性が存在することがわかる。

P-I異性体とM-I異性体間においてL-酒石酸イオンに対する立体選択性が存在することは次のようなオラムクロマトグラフィーの実験からも確かめられる。

*7) しかしながら、このような計算結果を得たにもかかわらず彼らは種々の方法によつても不安定な方の異性体を分離できなかったことから、この異性体はやはり実在しないか非常に少ないとされており実際の ΔG 値は約 2 kcal mol^{-1} をこえると考へてゐる。

塩酸で酸性にした水に P-I 異性体と M-I 異性体を等濃度で溶かし、この溶液を SP-セファデックスカラム ($\phi 1.5 \times 90 \text{ cm}$) の上部に流し、錯体の混合物を吸着させた。酸性に保たないと各異性体は異性化を起すから L-酒石酸ナトリウム水溶液のかわりに 0.24 M L-酒石酸水素ナトリウム (pH 約 3.4) を溶離液として溶離した。この時溶離曲線はただ一つのバンドを示すのみであったが溶出液の各フラクションの CD スペクトルを測定することにより P-I ($\Lambda(S)$) 異性体と L- M-I ($\Delta(R)$) 異性体の順で溶離される部分分割が行なわれたことがわかる。この様子を示したものが Fig. 30 である。比較のために行なわれた $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の溶離曲線から L-酒石酸水素イオンは L-酒石酸イオンと同様の立体選択性があることが示される (Fig. 30 (B)).³⁸⁾ これらのことから P-I 異性体 ($\Lambda(S)$) は M-I 異性体 ($\Delta(R)$) に比べて L-酒石酸イオンに対しより強く立体選択的イオン会合をしると考えられる。

このように L-酒石酸イオンに対する立体選択性は I 異性体の構造における特徴を考察することにより理解できる。すなわち、I 異性体 (P-I と M-I) はもしエチレンジアミンキレート環の配座が π と lel と存しているならば、錯体の擬似三軸方向にほぼ平行にのびた三本の N-H の組 (このうち一つはサルコシナトからもう一つはエチレンジアミンから由来するもの) がある。しかし II 異

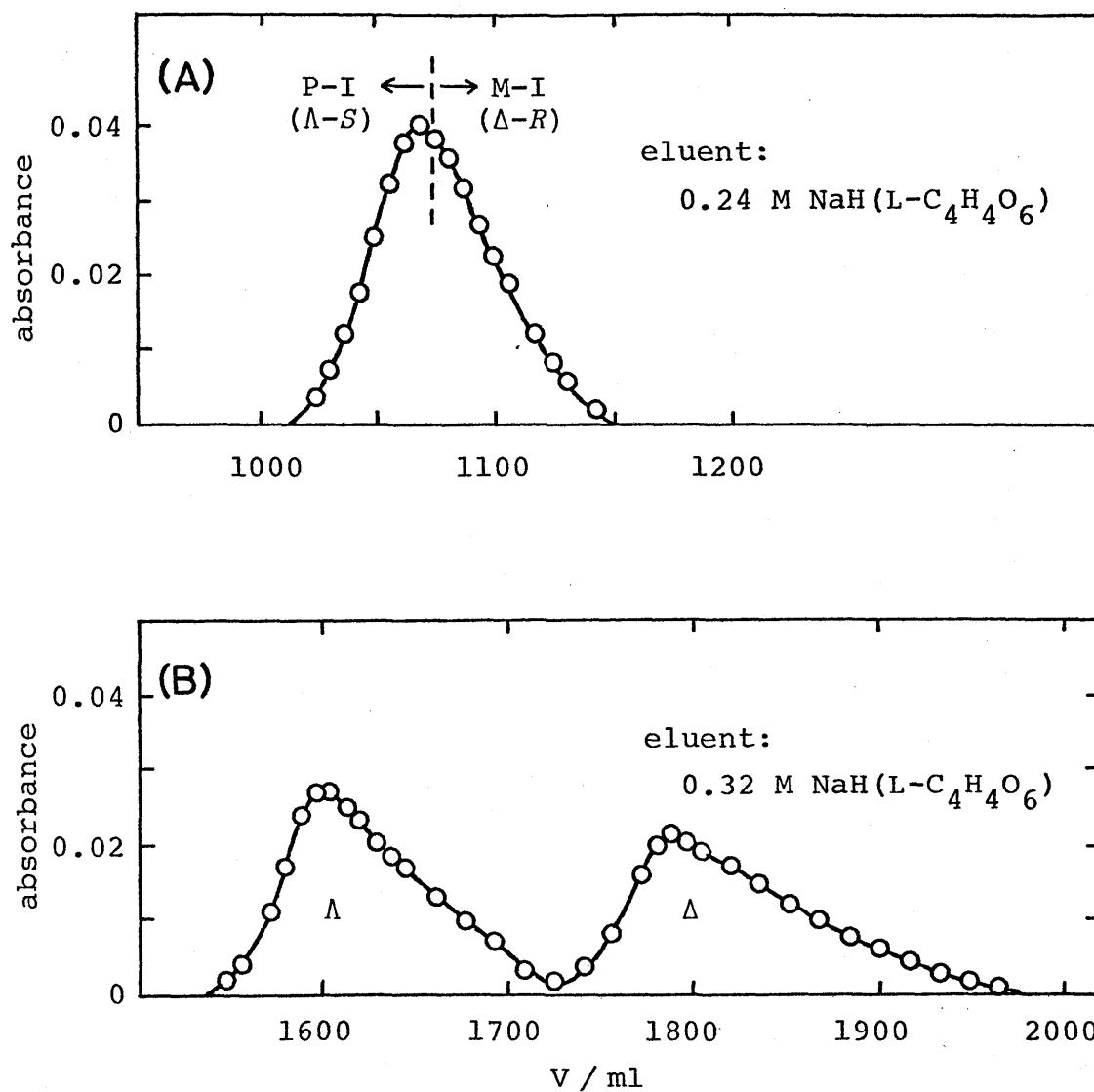


Fig. 30. Elution curves of the mixture of P-I and M-I isomers (A), and [Co(en)₃]³⁺ (B) on columns ($\phi 1.5 \times 90$ cm) of SP-Sephadex. Eluent: NaH(L-C₄H₄O₆) solutions (pH 3.4).

性体 (P-II と M-II) において $N-X$ キル基がこの方向に伸びる (Fig. 22)。かくして, $[Co(en)_3]^{3+}$ の三回軸方向の一つの面と類似した構造をとっている I 異性体は硫酸イオンあるいは L-酒石酸イオンと水素結合によるイオン対を形成しやすいためこの点において II 異性体よりも有利である。よってこのイオンが共存する水溶液中では I 異性体の構造が, これらが共存し得る状態よりも安定化されるためにその存在割合が増加すると考えられる。硫酸イオンは上の結果から I 異性体と安定なイオン対をくりやすくと推定できるが, このことは $[Co(en)_3]^{3+}$ の場合に硫酸イオンとの会合定数は L-酒石酸イオンとのそれと比べて約 8 倍大きいという結果⁵⁾ あるいはすでに述べた我々の実験結果とも一致する傾向がある。また I 異性体の L-酒石酸イオンに対する立体選択性は $[Co(en)_3]^{3+}$ と L-酒石酸イオン間の立体選択的イオン対形成と同様な方法で説明できるであろう。前者の場合の立体選択性が後者の場合に比べて小さいのは錯体の電荷が小さいことと主に関係があると思われる。 $[Co(gly)(en)_2]^{2+}$ 錯体においても L-酒石酸イオンに対する立体選択性が小さいことはこのことよりうかがえるようにみえる。しかしその他に I 異性体において二つのエチレンジアミンキレート環が *lel* 配座であったとしてもサルコシナトのキレート環は平面に近いゴーシュ構造をとっているためその $N-H$ はエチレンジ

アミンキレート環からのニッの N-H に比べ Z 三回軸方向への平行性は良くなりすなわち $[\text{Co}(\text{pm})_3]^{3+}$ 錯体の *helical* 構造と同様な N-H の配向があるように見える。このこともまた L-酒石酸イオンに対する立体選択性を小さくし之ける原因の一つと考えられる。

L-タルトラトアンチモン酸イオンにより示される立体選択性は L-酒石酸イオンによるものとはかなり異なったものである。この L-タルトラトアンチモン酸イオンは $[\text{Co}(\text{tar})(\text{en})_2]^{2+}$ の I 異性体に対し Z 非常に大きな立体選択性を有し、Fig. 23 (a) で示されるように M-I と P-I の対掌体を完全に分割させる。この場合の立体選択性は L-酒石酸イオンによるものとは逆である。すなわち、M-I ($\Delta(R)$) 異性体が先に溶離されることから L-タルトラトアンチモン酸イオンは M-I ($\Delta(R)$) 異性体に対し Z 大きな立体選択性を示すのである。このことは $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の場合には L-酒石酸イオンと L-タルトラトアンチモン酸イオンともに同様の立体選択性を示すことと対照的である。

L-タルトラトアンチモン酸イオンが L-酒石酸イオンとは同じ錯体に対し Z お互いに異なる(反対方向の)立体選択性を示すことは他の場合にも見られる。たとえば $[\text{Co}(\text{tar})_3]^{3+}$ の場合である。前の章ですでに述べたように L-酒石酸イオンは Λ - $[\text{Co}(\text{tar})_3]^{3+}$ に対し Z 選択的により強い相互作用を示す。一方、SP-セフテックスオラム

にありて $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ と L-タルトラトアンチモン酸ナトリウム水溶液と分離した時ちがかに部分分割が行なわれ、 $\Delta-[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ が先に分離される。⁷¹⁾ このことは L-タルトラトアンチモン酸イオンは L-酒石酸イオンとは異なり、 $\Delta-[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ に対し選択的により強い相互作用をもつことを示すものがある。

このことから L-タルトラトアンチモン酸イオンは L-酒石酸イオンとは異なつた機構により $[\text{Co}(\text{tar})(\text{en})_2]^{2+}$ のイオン対を形成すると考えるのが妥当であろう。L-タルトラトアンチモン酸イオンではすべての水酸基(オルボキシル基も含めて)がアンチモン(Ⅳ)イオンに配位して、⁷²⁾ 水素結合には関与できないうことからも上で述べたことはありうるのである。

4. 結 論

サルコニナトビス(エタレンジアミン)コバルト(Ⅳ)錯体の理論的に可能な四種の異性体はすべて実際に存在し、水溶液中ではこゝろが平衡混合物となつてゐることが明らかになつた。そしてこゝろの四種の異性体は (+)-プロモオンスルホン酸塩を用いるいわゆるジアステレオマー法と、SP-セフデックスクラムを用いるクロマトグラフ法を合せて用いることによつてすべてを分離、分

割して単離することができた。

単離された各異性体は水溶液中でコバルト原子のまわりの絶対配置を保持した状態で、サルコシナトの窒素原子のまわりの絶対配置の反転（エピ化； 30.0°C での速度、 $7.32 \times 10^4 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ）を起こして窒素原子のまわりの絶対配置だけを異にする別の異性体との平衡混合物となる。このことは $[\text{Co}(\text{Sar})(\text{en})_2]^{2+}$ の異性現象に関して Meisenheimer による最初の指摘が正しいことを示すものである。

平衡時における異性体の濃度比は 25°C において $\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{R-Sar})(\text{en})_2]^{2+}$: $\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{S-Sar})(\text{en})_2]^{2+} = 15.2 : 84.8$ ($\Delta G = 4.26 \text{ kJ mol}^{-1}$) となった。ここで前者の異性体すなわち $\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{R-Sar})(\text{en})_2]^{2+}$ ($\Delta(\text{R})$) と $\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{S-Sar})(\text{en})_2]^{2+}$ ($\Lambda(\text{S})$) が今回はじめに存在が確認された単離されたものである。これらの異性体の存在はラセミ体水溶液の ^{13}C NMR スペクトルの測定からも確認できた。

存在比の小さいことからわかるように $\Delta(\text{R})$ と $\Lambda(\text{S})$ の両異性体は他の異性体に比べて不安定である。これは主としてサルコシナトのメチル基による分子内における立体障害のためであることが吸収スペクトルと ^{13}C NMR スペクトルの測定から確かめられた。

また $[\text{Co}(\text{Sar})(\text{en})_2]^{2+}$ 錯体の CD スペクトルはコバルト原子のまわりのキラリティーからの寄与（配置効果）と、配位したことによ

と生じるサルコシナトの窒素原子のまわりのキラリティーからの寄与（隣接効果）との加成性により非常によく説明できた。

この錯体において $\Delta(R)$ と $\Lambda(S)$ の異性体の組はこれらの異性体である $\Delta(S)$ と $\Lambda(R)$ に比べ、存在比からわかるように明らかに不安定な構造をもつているが、酸素酸イオンが水溶液中に共存する場合にはこの構造の安定化が起こるためにこれらの異性体の存在比が増加する。たとえば 0.1 M 硫酸ナトリウム中では Λ 異性体の存在比が約 18% にまで上昇した。また L-酒石酸ナトリウムが共存する場合には同様に存在比が増加するとともに $\Delta(R)$ と $\Lambda(S)$ の異性体の間で存在比に差が生じ、存在比の関係は $\frac{\Lambda(S)}{\Lambda(R)} > \frac{\Delta(R)}{\Delta(S)}$ となった。このような陰イオン共存の効果なるとに L-酒石酸イオンによる $\Lambda(S)$ と $\Delta(R)$ の異性体に対する立体選択性はこれらの異性体が擬似三回軸方向の一方の側で $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ と類似した構造をもつていることから説明できた。すなわち、この側において擬似三回軸方向に向かうように三本の N-H が配向しているために上記の陰イオンと水素結合することにより $\Lambda(S)$ と $\Delta(R)$ の異性体はより安定なイオン対をつくることができる。よって、これらの陰イオンの共存する水溶液中ではこれらの異性体の構造が安定化されるのであろう。

IV. 文 献

- 1) A. Werner, *Ber.*, 45, 121 (1912).
- 2) S. F. Mason and B. J. Norman, *J. Chem. Soc.*, A 1966, 307.
- 3) Y. Saito, K. Nakatsu, M. Shiro, and H. Kuroya, *Acta Crystallogr.*, 8, 729 (1955); *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 30, 795 (1957).
- 4) H. Iwasaki and Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 39, 92 (1966).
- 5) K. Ogino and U. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 40, 826 (1967); K. Ogino, *ibid*, 42, 447 (1969).
- 6) H. Yamatera and M. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42, 3043 (1969).
- 7) H. Yoneda and T. Miura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43, 574 (1970); *ibid.*, 45, 2126 (1972).
- 8) B. Norden, *Acta Chem. Scand.*, 26, 111 (1972).
- 9) D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2247 (1955).
- 10) "Inorg. Syntheses", Vol.VI, p.195 (1960).
- 11) "Inorg. Syntheses", Vol.VI, p.192 (1960).
- 12) P. K. Glasoe and F. A. Long, *J. Phys. Chem.*, 64, 188 (1960).
- 13) K. Mikkelsen and S. O. Nielsen, *J. Phys. Chem.*, 64, 632 (1960).
- 14) F. Basolo, J. W. Palmer, and R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1073 (1960).
- 15) J. W. Palmer and F. Basolo, *J. Phys. Chem.*, 64, 778 (1960).
- 16) V. K. LaMer, *Chem. Revs.*, 19, 363 (1936).
- 17) H. Yoneda, K. Miyoshi, S. Suzuki, and T. Taura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 1661 (1974).

- 18) H. Yoneda and T. Taura, *Chem. Letters*, 1977, 63.
- 19) J. W. Palmer and F. Basolo, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 15, 279 (1960).
- 20) T. H. Martin and B. M. Fung, *J. Phys. Chem.*, 77, 637 (1973).
- 21) S. Katayama and R. Tamamushi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41, 606 (1968).
- 22) P. Flodin, "*Dextran Gels and their Applications in Gel Filtration*", Pharmacia, Uppsala, Sweden (1962).
- 23) Y. Yoshikawa and K. Yamasaki, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 6, 523 (1970).
- 24) Y. Yoshikawa and K. Yamasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45, 179 (1972).
- 25) F. R. Keene and G. H. Searle, *Inorg. Chem.*, 9, 2173 (1974).
- 26) R. Kuroda and Y. Saito, *Acta Crystallogr.*, B 30, 2126 (1974).
- 27) M. Iwata, K. Nakatsu, and Y. Saito, *Acta Crystallogr.*, B 25, 2562 (1969).
- 28) S. Sato and Y. Saito, *Acta Crystallogr.*, B 31, 1378 (1975).
- 29) H. L. Smith and B. E. Douglas, *Inorg. Chem.*, 5, 784 (1966).
- 30) E. J. Corey and J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2620 (1959).
- 31) J. L. Sudmeier and G. L. Blackmer, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5238 (1970); J. K. Beattie, *Accounts Chem. Revs.*, 4, 253 (1971).
- 32) J. L. Sudmeier, G. L. Blackmer, C. H. Bradley, and F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 757 (1972).
- 33) E. N. Duesler and K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 10, 1486 (1971).

- 34) J. E. Sarneski and F. L. Urbach, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 884 (1971).
- 35) F. P. Dwyer, F. L. Garvan, and A. Shulman, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 290 (1959).
- 36) T. A. Montzka, T. L. Pindell, and J. D. Matiskella, *J. Org. Chem.*, 33, 3993 (1968).
- 37) H. P. Jensen and F. Galsbol, *Inorg. Chem.*, 16, 1294 (1977), and the references cited therein.
- 38) M. Fujita, Y. Yoshikawa, and H. Yamatera, unpublished work.
- 39) Y. Kushi, M. Kuramoto, and H. Yoneda, *Chem. Letters*, 1975, 135.
- 40) R. Tsuchida, M. Kobayashi, and A. Nakamura, *Nippon Kagaku Zasshi*, 56, 1339 (1935); *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 11, 38 (1936); H. Kuroya, M. Aimi, and R. Tsuchida, *Nippon Kagaku Zasshi*, 64, 995 (1943).
- 41) G. Karagounis and G. Coumoulos, *Nature*, 142, 162 (1938).
- 42) R. C. Fay, A. Y. Girgis, and U. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 7056 (1970), and the references cited therein.
- 43) H. Krebs, J. A. Wagner, and J. Diewald, *Chem. Ber.*, 89, 1875 (1956).
- 44) B. E. Douglas and S. Yamada, *Inorg. Chem.*, 4, 1561 (1965).
- 45) H. Krebs and R. Rasche, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 276, 236 (1954); H. Krebs, J. Diewald, H. Arlitt, and J. A. Wagner, *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 287, 98 (1956).
- 46) L. T. Taylor and D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5372 (1967).
- 47) G. R. Brubaker, J. I. Legg, and B. E. Douglas, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3446 (1966).

- 48) Y. Yoshikawa and K. Yamasaki, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 4, 697 (1968).
- 49) K. Kobayashi and M. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48, 2561 (1975).
- 50) R. R. Judkins and D. J. Royer, *Inorg. Chem.*, 13, 945 (1974).
- 51) C. J. Hawkins, "Absolute Configuration of Metal Complexes", p.213, Wiley-Interscience, New York (1971).
- 52) M. Kojima, M. Fujita, and J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 898 (1977).
- 53) R. J. Geue and M. R. Snow, *J. Chem. Soc.*, A 1971, 2981; S. R. Niketic, K. Rasmussen, F. Woldbye, and S. Lifson, *Acta Chem. Scand.*, A 30, 485 (1976).
- 54) H. Kawaguchi, N. Yano, and S. Kawaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42, 136 (1969).
- 55) Y. Saito, T. Nomura, and F. Marumo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41, 530 (1968).
- 56) P. G. Beddoe, M. J. Harding, S. F. Mason, and B. J. Peart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1971, 1283.
- 57) K. R. Butler and M. R. Snow, *Inorg. Chem.*, 10, 1838 (1971).
- 58) I. R. Jonasson, S. F. Lincoln, and D. R. Stranks, *Aust. J. Chem.*, 23, 2267 (1970).
- 59) J. Meisenheimer, L. Angermann, and H. Holsten, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 438, 261 (1924).
- 60) B. Halpern, A. M. Sargeson, and K. R. Turnbull, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 4630 (1966).
- 61) S. Larsen, K. J. Watson, A. M. Sargeson, and K. R. Turnbull, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1968, 847.

- 62) D. A. Buckingham, S. F. Mason, A. M. Sargeson, and K. R. Turnbull, *Inorg. Chem.*, 5, 1649 (1966).
- 63) J. F. Blount, H. C. Freeman, A. M. Sargeson, and K. R. Turnbull, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1967, 324.
- 64) R. H. Holm and E. H. Abbott, "Coordination Chemistry, Vol. I", A. E. Martell, Ed., Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1971.
- 65) B. F. Anderson, D. A. Buckingham, G. I. Gainsford, G. B. Robertson, and A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, 14, 1658 (1975).
- 66) C. T. Liu and B. E. Douglas, *Inorg. Chem.*, 3, 1356 (1964).
- 67) K. D. Gailey, K. Igi, and B. E. Douglas, *Inorg. Chem.*, 12, 2956 (1972).
- 68) D. A. Buckingham, J. Dekkers, A. M. Sargeson, and M. Wein, *Inorg. Chem.*, 12, 2019 (1973).
- 69) D. A. Buckingham, L. G. Marzilli, and A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5133 (1967).
- 70) M. Saburi and S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.*, 9, 1890 (1968); G. W. Svetich, A. A. Voge, J. G. Brushmiller, and E. A. Berends, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1972, 70.
- 71) Y. Yoshikawa and K. Yamasaki, unpublished work.
- 72) B. Kamenar, D. Grdenic, and C. K. Prout, *Acta Crystallogr.*, B 26, 181 (1970).

副 論 文

- 1) "Hydrogen-Deuterium Exchange of Several Optically Active Complexes of Cobalt(III) in D₂O Solutions",
Hideo Yamatera and Miho Fujita,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 42, 3043 (1969).
- 2) "Preparation of Optically Active Cation Exchangers with L-Tartrate Groups and its Application to the Resolution of [Co(en)₃]³⁺ Ion",
Miho Fujita, Yuzo Yoshikawa, and Hideo Yamatera,
Chem. Letters, 1974, 1515-1518 (1974).
- 3) "Highly Efficient Chromatographic Resolution of [Co(en)₃]³⁺ Ion with a Column of TA(ES)-Sephadex Containing D-Tartrate Groups",
Miho Fujita, Yuzo Yoshikawa, and Hideo Yamatera,
Chem. Letters, 1975, 473-474 (1975).
- 4) "Enantiomers of Tris(trimethylenediamine)cobalt(III) Ion of 100% Optical Purity: Preparation and Circular Dichroism Study",
Miho Fujita, Yuzo Yoshikawa, and Hideo Yamatera,
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1975, 941-942 (1975).
- 5) "The Structure of Ion-pairs of Λ- and Δ-[Co(en)₃]³⁺ Ions with L-Tartrate and Related Anions as Deduced from Circular Dichroism Spectra",
Miho Fujita and Hideo Yamatera,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 1301-1303 (1976).

- 6) "Column-chromatographic Study on the Isomerism of the Bis(ethylenediamine)sarcosinatocobalt(III) Ion with Two Asymmetric Centers",
Miho Fujita, Yuzo Yoshikawa, and Hideo Yamatera,
Chem. Letters, 1976, 959-962 (1976).
- 7) "Association Constants of Optically Active $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ with (+)-Tartrate and Fumarate Ions Determined from the Kinetic Data of Hydrogen-Deuterium Exchange",
Miho Fujita and Hideo Yamatera,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 2672-2673 (1977).
- 8) "Four Isomers of the Bis(ethylenediamine)sarcosinatocobalt(III) Ion: Separation, Identification, and Characterization",
Miho Fujita, Yuzo Yoshikawa, and Hideo Yamatera,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 3209-3215 (1977).

参 考 論 文

- 1) "化合物中の酸性水素(D_2O と交換可能な水素)の分光光度定量法",
山寺秀雄, 藤田美保, 永井進
日本化学雑誌, 92巻, 182-183 (1971).
- 2) "化合物中の活性水素の定量",
山寺秀雄, 藤田美保, 分析機器, 11巻, 59-64 (1973).

- 3) "High-speed Liquid Chromatography of Metal Complexes",
Yuzo Yoshikawa, Masaaki Kojima, Miho Fujita, Masayasu Iida,
and Hideo Yamatera,
Chem. Letters, 1974, 1163-1166 (1974).

- 4) "Circular Dichroism Studies of a Series of (Ammine)[(RR)-
2,4-pentanediamine]cobalt(III) Complexes",
Masaaki Kojima, Miho Fujita, and Junnosuke Fujita,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 898-906 (1977).

謝 辞

本研究に対し終始御指導しただきました山寺秀雄教授と
しつづくの有意義な御助言をいただきました吉川雄三博士に深く
感謝します。また、円偏光二色性スペクトル等の測定に御便宜を
はかっただくと同時に、本論文の内容に関し御助言をいた
だきました藤田純之祐教授に感謝します。