

報告番号

※ 第1523号

## 主論文の要旨

題名：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

氏名 藤田美保

# 主論文の要旨

報告番号 ※ 第 **1523** 号 氏名

- 主論文は三章から成っている。その構成は、
- I. トリスジアミンコバルト(II)錯体の L-酒石酸イオンとの間の立体選択的イオン会合。
  - 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分割への応用。
  - III. サルコシナトビス(エチレンジアミン)コバルト(II)錯体の立体選択性とその立体選択的イオン会合。

がある。そこで各章ごとに要旨を述べることにする。

[I.] 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る。Λ異性体では Δ異性体と比べて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異性体存在下に 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  $\frac{1}{2}$  程度の値が存在するに反し (ただし  $I=0$ ) と立体選択性を反映した値を得ることができた。

$^{13}\text{C}$  NMR スペクトルの測定において  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  の炭素原子のシグナルはイオン会合にともなう 2 倍磁場側にシフト

することがわかった。L-酒石酸イオンを共存させた時、 $\Lambda$ -異性体と $\Delta$ -異性体の間、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ユバルト(Ⅳ)錯体の $^1\text{H}$  NMRスペクトルを、同じ酸系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結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あった。

SP-セパデックスオラムクロマトグラフィーにおける分離傾向から、お互いに同様な骨格構造をもつトリスジアミンユバルト(Ⅳ)錯体のうち、錯体の三回軸方向に近似的な三回軸方向にのびた三本のN-Hが構造的にこの方向に平行に延び、この子かあるいは容易に平行に延びることのできる錯体は、硫酸イオンあるいは酸系酸イオンとのイオン結合度が高くしたがってより安定なイオン対を形成するのにも有利であることと、また硫酸イオンを含めて酸系酸イオンとのイオン対形成においてこの三本のN-H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スペクトルは酸系酸イオンの共存によって非常に変化する。特にL-酒石酸イオンの場合にはこの変化は $\Lambda$ -異性体と $\Delta$ -異性体のCDスペクトル

ルに対し立体選択的である。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ユバルト(Ⅳ)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もち、この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があるためには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必要があると考える。一方、錯体側においては三回軸方向にわたる三本の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立体選択的イオン会合があることに対して重要な条件の一つである。

[II] 酒石酸イオンはトリス(ジアミン)ユバルト(Ⅳ)錯体あるいはその類似錯体に対し[Ⅰ]の結果からわかるように大きな立体選択性を示し、SP-セファデックスOラムクロマトグラフィーでも良好な分離剤である。このような酒石酸基をエステル結合あるいはエーテル結合をもち、セファデックスに結合させた二種類の光学活性セファデックス陽

イオン交換体 (TA(ES)-セアデックラスと TA(ET)-セアデックラス) とともに非常に簡単な方法で合成することができた。特に TA(ES)-セアデックラス (エステル型結合のもの) の場合、イオン交換容量を容易に増加することができ、このイオン交換体と担体とするカラムクロマトグラフィーにより硫酸ナトリウム水溶液と溶離液として  $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$  と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法で溶離液に分割剤 (光学活性体) を含まない、実質的にははじめの錳体分割剤である。一方、エーテル結合をもつ TA(ET)-セアデックラスは  $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$  に対する立体選択性 (したがって分割効率) において TA(ES)-セアデックラスに比べ優れている完全分割の目的には不同きがあるが、分割可能な構造かどうかの判定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あるべきに似しい溶液条件下で使用することができるとは TA(ET)-セアデックラスの一つの利点である。

$[\text{Co(en)}_3]^{3+}$  の分割は他のクロマトグラフ法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。しかし今回のような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なものだからである。

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)-セアデョクス(D-酒石酸基オエステル結合させたもの)のオラム溶離液としてL-酒石酸ナトリウム水溶液を用いて $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ を分割できた場合のようにオラムに結合させた光学活性基と溶離液中の光学活性体とによる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法による金属錯体の分割法のさらなる応用あるいは発展に十分寄与できるものがある。

〔Ⅳ〕 サルコシナトビス(エチレンジアミン)コバルト(Ⅱ)錯体において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に存する。このことが明らかに存した。こゝろの四種の異性体とは  $\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{S-pal})(\text{en})_2]^{2+}$ ,  $\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{R-pal})(\text{en})_2]^{2+}$ ,  $\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{S-pal})(\text{en})_2]^{2+}$ ,  $\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{R-pal})(\text{en})_2]^{2+}$  である。(こゝろ R-pal, S-pal は配位したサルコシナトの酸素原子のまわりの絶対配置がそれぞれ R と S であることを示す。) したがってこゝろの異性体は (+)-ブロモカンファー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-セアデョクスオラムを用いるクロマトグラフ法とを併用す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のサルコシナトの空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,  $7.32 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )を起こして空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。

平衡時における異性体の濃度比は25.0°Cにおいて  $\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{R-pam})(\text{en})_2]^{2+} : \Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{S-pam})(\text{en})_2]^{2+} = 15.2 : 84.8$  ( $\Delta G = 4.26 \text{ kJ mol}^{-1}$ )となった。ここで  $\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{R-pam})(\text{en})_2]^{2+}$  ( $\Delta(\text{R})$ )と  $\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{S-pam})(\text{en})_2]^{2+}$  ( $\Lambda(\text{S})$ )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<sup>13</sup>C NMRスペクトルの測定によっても確認できた。異性体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立体障害のためであることが吸収スペクトルと<sup>13</sup>C NMRスペクトルの測定から確かめられた。

また、 $[\text{Co}(\text{Pam})(\text{en})_2]^{2+}$ 錯体のCDスペクトルはユバイ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つて生ずるサルコシナトの空素原子のまわりのキラリティーからの寄与(隣接効果)との加減性により非常によく説明できた。

この錯体において  $\Delta(\text{R})$ と  $\Lambda(\text{S})$ の異性体の組はこれらの異性体がある  $\Delta(\text{S})$ と  $\Lambda(\text{R})$ に比べて存在比からわかるよう

明らかに不安定な構造をもつてゐるが、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り、その存在比が増加する。たとえば0.1M 硫酸ナトリウム中ではこの存在比は約18%にまで上昇した。またL-酒石酸ナトリウムが共存する時には同様に存在比が増加するとともに上の異性体の間で存在比に差が生じ、 $\Lambda(S)/\Lambda(R) > \Delta(R)/\Delta(S)$  と存した。このように、陰イオン共存の効果存にL-酒石酸イオンによる $\Lambda(S)$ と $\Delta(R)$ 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 $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ と類似した構造をもつてゐることから説明できた。またこの側では擬似三回軸方向に向かうように三本のN-Hが配向しており、上記の陰イオンと水素結合することによって $\Lambda(S)$ と $\Delta(R)$ の異性体は安定なイオン対を形成することができると考えられる。このために水溶液中でこれらの異性体の構造が安定化されると考えられる。