

氏 名 (本 籍)	なかのよしはる 仲 野 義 晴 (茨城県)
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	博 乙 第 242 号
学 位 授 与 年 月 日	昭和60年 3 月25日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 5 条第 2 項該当
審 査 研 究 科	化学研究科
学 位 論 文 題 目	Stereochemistry of Co (Ⅲ) -tren Complexes Containing β -Diketonate with Restricted Rotation. (束縛回転によって光学活性になっている β -ジケトンのコバルト (Ⅲ) トレン錯体の立体化学)
主 査	筑波大学教授 理学博士 日 高 人 才
副 査	筑波大学教授 理学博士 池 田 長 生
副 査	筑波大学教授 理学博士 原 田 馨
副 査	筑波大学教授 理学博士 柿 澤 寛
副 査	筑波大学助教授 理学博士 岡 本 健 一

論 文 の 要 旨

本研究は、6 配位八面体型金属錯体に関して新しいキラリティー、すなわち束縛回転により光学活性となる β -ジケトン配位した一連のコバルト (Ⅲ) トレン錯体の合成法と光学分割、及び X 線結晶構造解析、NMR スペクトルによる活性体の絶対配置、配位子の立体配座の決定と d 電子吸収帯領域の円偏光二色線 (Circular dichroism:CD) スペクトルとの関係を明らかにしたものである。

第 1 章では、光学活性錯体研究の現状検討に続き、回転障害により軸性キラリティーを生ずる可能性をもつ新しいタイプの β -ジケトン金属錯体の立体構造的条件の検討、軸性キラリティーによる錯体の絶対配置表示の提案を行なっている。キレート環の配置効果に基づく光学活性ビスエチレンジアミン型アセチルアセトン錯体が、本研究で示される新しい型の活性錯体の電子吸収、CD スペクトル帰属の基礎となり得る可能性について論じている。第 2 章では、第 1 章で構造的検討を行なった光学活性体の新合成法と光学分割、単結晶の生成条件について述べ、第 3 章はその結果について論じている。本研究の主題、束縛回転による一連のキラルな錯体の共通部分である基本単位 $[\text{Co}(\text{acac})(\text{tren})]^{2+}$ の立体配置、立体配座を NMR スペクトル、X 線結晶によって明らかにし、共通部分が Cs 対称をもち、不斉要因に寄与しない事を示した。次に基本単位の β -ジケトン環の

τ 位同志の結合によるテトラアセチルエタン錯体、及び同じく γ 位に種々の非対称芳香環をもつ錯体について、基本単位同志及び非対称芳香環の回轉障害に基づく光学活性体の絶体配置、立体配座と施光性との関係を結晶、溶液状態にわたって検討し、溶液状態の構造変化について論じた。著者は多くの実験結果から、軸性キラルな八面型錯体に於ても、立体配置と CD 成分の分裂パターンとの間に配置効果と同様な実験則が成立すること、その施光強度が配位子の芳香環の分極率に密接に関係することを示した。

審 査 の 要 旨

配位立体化学の分野に於て、軸性キラリティーによる光学活性の可能性は久しく期待されながらその実例をみなかった。本研究は、 β -ジケトン配位した八面体型金属錯体について、一連の束縛回轉に基づく光学活性体の存在を結晶、溶液状態にわたって実証し、そのキラルな配置、配座と電子吸収帯領域の施光性の挙動との関係を解明、軸性キラル錯体の構造研究の先駆的な役割を果たした。この成果は無機立体化学の発展に大きく寄与したものと高く評価される。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものとみとめる。