

氏 名 (本 籍)	おか ばやし みな ひろ 岡 林 南 洋 (高知県)
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	博 甲 第 108 号
学 位 授 与 年 月 日	昭和56年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 5 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	化学研究科 化学専攻
学 位 論 文 題 目	<b>Stereoselectivity of Optically Active Cobalt (III) Complexes with Quadri-</b> <b>dentate Amino Carboxylate</b> (四座配位アミノカルボン酸を配位した光学活性 コバルト (III) 錯体の立体選択性)
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 長 島 弘 三
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

## 論 文 の 要 旨

多座配位子を配位し、キラルな配置をとる六配位八面体型金属錯体は生成に際し著しい立体選択性を示す。本研究はそのような金属錯体の生成反応、立体選択的合成、錯体の絶対配置、キレート環の立体配座決定を行ない、立体選択性の要因について新しい見解を提案したものである。

第 1 章の光学活性錯体に関する研究の現状検討に続き第 2 章では、コバルト (III) イオンを中心とする六配位八面体型錯体の立体選択的生成反応を検討すると共に、約 60 種の新しい光学異性体を合成し、生成反応条件を明らかにした。多座配位子の直線型 O—N—N—O 四座配位子、エチレンジアミン 2 酢酸、トリメチレンジアミン 2 酢酸がコバルト (III) イオンと錯体を形成する場合、前者は対称的な配位様式 (sym 型) をもつ異性体を、後者は非対称 (unsym 型) の異性体を生成する。これは、前者が配位によってエチレンジアミンキレート環 (gauche 型) を、後者がトリメチレンジアミン環 (chair 又は skew-boat 型) を形成し、各配位子がこのジアミンの立体配座に依存するものであることを明らかにした。著者はこの成果を、配位によって一層強い立体規制が予想される同系の四座配位子、光学活性なエチレンジピロリジンカルボン酸、トリメチレンジピロリジンカルボン酸などをとりあげ、生成する異性体の絶対配置の決定を含む立体特異的な八面体型錯体の合成法を完成した。

第 3 章では、主として、六配位錯体の異性体の絶対配置、キレート環の立体配座を含む立体構造

の決定、及び直線型四座配位子と残りの2座に配位するN—O二座配位子との間の相互作用を検討し、配位子間相互作用が錯体の立体選択性にどのような影響をもつかについて述べられている。エチレンジピロリジンジカルボン酸、メチレンジピロリジンジカルボン酸のような配位子自体光学活性であり、かつ配位することによってキラルな配置をとる窒素原子を含んだ四座配位子は、配位子の配位様式(sym又はunsym型)の選択如何によって、他方の二座配位子との間に配位子間相互作用が生じ、これが錯体生成のうえで付加的な立体規制となる可能性のあることを、構造解析に基づいた立体モデル的考察から推論した。二座配位子として種々のアミノカルボン酸を用い目的錯体の異性体を合成、その構造決定、異性体間の生成比などを検討し、その予測の妥当性を示した。著者は、この結果を基にして、光学活性四座配位子を配位した光学活性クロロ・アクア・コバルト(III)錯体が、二座配位(R・S)アミノカルボン酸に対しR又はSの一方を選択的に配位する、いわゆる立体区別性を示すことを推論した。この立体区別性の可能性は、二座配位子として(R・S)プロリン、(R・S)ピペコリン酸、サルコシン、Nメチルグリシンなどを用い上記光学活性錯体との反応により目的異性体を合成すると共に、二座配位子の光学分割を行ない実証した。以上の成果に基づいて更に複雑な多座配位有機化合物を配位した金属錯体の立体規制とその立体選択的合成の可能性が論じられている。

## 審 査 の 要 旨

有機化合物を配位した六配位八面体型金属錯体の立体選択性に関する問題は、単に無機立体化学分野だけでなく、有機、生化学など広い分野にわたって注目されている課題である。著者は有機配位子を配位した錯体の独創的な合成デザインとその完成、物理化学的手法による立体構造の解析を基にして、錯体の立体選択性に新しい解釈を提案した。直線型多座配位子の配位様式が脊骨N—N環の立体配座の安定性に支配され、錯体のとり得る絶対配置もこれに関係づけられることを示した。また、錯体内配位子間相互作用の解明とその最小限界の指摘は専門分野に於て注目されており高く評価される。配位子間相互作用に着目したクロロ・アクア錯体のR又はS二座配位子の選択的配位は、光学活性錯体の立体区別に関する一つのモデルとして高く評価されている。これらの成果は配位立体化学に於る新しい分野の開拓に大きく貢献するものである。

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認める。