

目 次

まえがき	中原勝儼... i
配位子略号表	vii

1 序——背景と展望 新村陽一... 1

1 八面体	1	4 結晶構造における八面体単位	6
2 異性体を追って	2	5 可視紫外吸収帯のシフトと分裂	8
3 多核錯体とポリ酸, ポリ塩基のイオン	4	文 献	10

2 八面体錯体における異性体の命名法について 新村陽一, 中原勝儼... 13

1 はしがき	13	4 光学異性体	19
2 錯体の一般的命名法の概略	14	5 ジアステレオ異性体など	23
3 幾何異性体	16	文 献	24

3 合成デザイン 柴田村治... 25

1 はじめに	25		
2 二酸化鉛を使う直接合成法	26	$[\text{CoCN}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 錯体 / $[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{NH}_3)_3]^-$ / $[\text{Co}(\text{CN})_2(\text{NH}_3)_4]^-$ 錯体	
2.1 $[\text{Co}(\text{OO})_2(\text{NN})]^-$ と $[\text{Co}(\text{OO})(\text{NN})_2]^+$	26	5 トリカルボナトコバルト(III)酸塩からの誘導合成	35
2.2 アミノ酸を混合配位する錯体	28	5.1 ジカルボナト型錯体の合成	36
3 ニトロ錯体から出発する誘導合成	29	<i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{NH}_3)_2]^-$ 錯体 / <i>trans</i> -, <i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{py})_2]^-$ 錯体 / <i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{CN})_2(\text{CO}_3)_2]^{3-}$ 錯体	
3.1 $[\text{Coa}_2(\text{trien})]$ 系錯体	29	5.2 ジカルボナト錯体からの誘導合成	37
3.2 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ 錯体の利用	31	$[\text{CoCO}_3(\text{gly})(\text{NH}_3)_2]$ 錯体 / $[\text{Co}(\text{gly})\text{NH}_3(\text{tame})]^{2+}$ 錯体 / 単座配位子分布による光学活性錯体の合成	
4 スルフィト錯体およびアンミン錯体からの置換合成	32	5.3 「トリカルボナト法」の特徴	40
4.1 $[\text{CoX}(\text{CN})(\text{en})_2]^+$ 錯体	33	文 献	40
4.2 シアノアンミン系錯体	33		

4 光学活性な金属錯体の製法 日高人才... 43

1 はじめに	43	3 光学分割による光学活性錯体の調製	45
2 光学活性錯体とは	44	3.1 ジアステレオ異性塩による方法	45

3.2 第二種不斉転換による方法.....	48	4.2 光学活性錯体からの誘導.....	51
3.3 不斉吸着による方法.....	49	4.3 配座規制による方法.....	52
3.4 自然分晶による方法.....	49	5 その他の例	53
4 光学活性錯体の合成.....	50	文 献.....	53
4.1 ジアステレオ異性体の生成と分離.....	50		
5 絶対配置		齊藤喜彦, 藤田純之佑... 57	
1 絶対配置の決定法	57	された錯体	67
1.1 X線による方法.....	57	3 CDの測定.....	76
1.2 旋光性による方法.....	60	3.1 結晶による測定.....	76
1.2.1 [Co(en) ₃] ³⁺	61	3.1.1 粉末試料を用いる方法.....	76
1.2.2 励起子 (exciton) 型の CD.....	63	3.1.2 単結晶を用いる方法.....	76
1.3 NMRによる方法.....	65	3.2 溶液による測定.....	78
1.4 混晶による方法.....	67	文 献.....	80
2 X線回折法によって絶対配置が決定			
6 八面体錯体の d-d 遷移の円偏光二色性		新村陽一.....	83
1 絶対配置と相対配置	84	8 加成性を利用した構造決定	94
2 5員環トリスキレート型錯体	84	9 6員キレート環の錯体.....	95
3 5員環ビスキレート型 <i>cis</i> 錯体	86	10 多座配位子の錯体	98
4 隣接効果	88	11 キレートに依存しない光学活性錯体 ...	100
5 配座効果	89	12 <i>d-d</i> 吸収帯の分裂と CD.....	100
6 不斉配位原子	90	文 献.....	104
7 配置, 配座および隣接効果の加成性 ...	91		
7 八面体型金属錯体における立体規制		佐分利正彦, 吉川貞雄...109	
1 はじめに	109	立体規制	118
2 直鎖状テトラミンのコバルト(III)錯体 における立体規制	111	3.1 概 論.....	118
2.1 キレート環と立体規制.....	111	3.2 α-アラニンおよびバリン錯体	119
2.2 置換トリエチレンテトラミンコバルト(III) 錯体.....	111	3.3 プロリン錯体.....	122
2.3 置換 2,3,2-tet コバルト(III) 錯体.....	115	3.4 <i>N</i> -メチルアラニン錯体	123
2.4 その他のキラルな四座配位子.....	118	3.5 配座エネルギー最小化法.....	125
3 キラルなアミノ酸金属錯体における		4 おわりに	127
		文 献.....	128
8 立体選択性		柴田村治...131	
1 研究の背景	131	2.3 L-プロリンの錯体.....	137
1.1 合成法の発展.....	131	2.4 L-アスパラギン酸, L-グルタミン酸, L-リジンの錯体.....	138
1.2 立体選択性.....	133	3 2種アミノ酸混合配位トリス型錯体 ...	139
2 単一アミノ酸のトリス型錯体	135	3.1 合成法.....	139
2.1 研究のねらいと方法.....	135	3.2 [Co(am) _{3-n} (L-asp) _n] ⁿ⁺ (am=gly, ala)系錯体.....	140
2.2 L-アラニン, L-ロイシン, L-バリンの 錯体.....	136		

3.3 [Co(L-pro) _{3-n} (L-または D-asp) _n] ⁿ⁻ 系錯体.....141	4.1 [Co(L-glu)(en) ₂] ⁺ 錯体.....144
3.4 [Co ox(L-asp)en] ⁻ 錯体.....143	4.2 [Co(L-asp) ₂ (diamine)] ⁻ および [Co(L-asp)(diamine) ₂] ⁺ 錯体.....145
4 アミノ酸とジアミンの混合配位子錯体.....144	文献.....147
9 最近の話題.....荻野 博, 伊藤 翼, 斎藤一夫, 佐佐木行美, 山崎 昶...149	
1 多員キレート環化合物.....荻野 博...150	
1 多員キレート環を含む八面体型錯体...151	1.1.4 反応機構.....154
1.1 α, ω -ジアミノアルカンをキレート配位したビス(エチレンジアミン)コバルト(III)錯体.....151	1.1.5 [Co(en) ₂ (N-N)] ³⁺ の収量とキレート環の員数の関係.....154
1.1.1 [Co(en) ₂ (N-N)]X ₃ の合成.....151	1.2 その他の錯体.....157
1.1.2 α, ω -ジアミノアルカンをキレート配位していることの証明.....152	2 多員キレート環を含む四配位型錯体...157
1.1.3 [Co(en) ₂ (N-N)] ³⁺ および [Co ₂ (en) ₄ (N-N) ₂] ⁶⁺ の構造.....153	3 縮合キレート環化合物.....159
2 環状多座配位子錯体.....伊藤 翼...163	4 今後の問題.....160
1 はじめに.....163	文献.....161
2 cyclam 錯体.....164	4.1 [Ni(CT)] ²⁺ 錯体.....169
3 環の大きさから生じる立体化学的諸問題.....167	4.2 [Ni(1,7-CTH)] ²⁺ の立体化学.....170
4 Curtis型配位子およびその類縁体を含む錯体.....169	4.3 [Ni(Me ₈ [14]dieneN ₄)] ²⁺ 錯体.....173
3 ラセミ化と異性化.....斎藤一夫...178	4.4 [Ni(2R, 9R-Me ₈ [14]aneN ₄)] ²⁺ 錯体...174
1 八面体構造における異性化とラセミ化.....178	文献.....176
2 分子間反応と分子内反応.....179	3.1 観測の方法.....183
2.1 錯体の置換活性度.....179	3.2 均一相溶液中での反応.....184
2.2 ラセミ化および異性化機構の分類.....180	3.2.1 トリスオキサラト錯体.....184
2.3 トリス(二座配位子)錯体のねじれ.....180	3.2.2 トロポロン誘導体の錯体.....186
2.4 配位結合の切断を伴うトリス(二座配位子)錯体のねじれ.....182	3.2.3 β -ジケトンのエノール型陰イオンをもつ錯体.....187
3 いろいろの錯体におけるラセミ化と異性化.....183	3.3 固・液界面におけるラセミ化.....189
4 ポリ酸陰イオンおよび関連物質の構造化学.....佐佐木行美...192	3.4 結晶状態におけるラセミ化と異性化.....189
1 酸化レニウム構造と lattice complex.....192	文献.....190
2 モリブデンブロンズとタングステンブロンズ.....196	4 融解塩中におけるイソポリ酸陰イオンの生成.....197
3 混合金属酸化物の融解による縮合体の生成.....197	5 水溶液中におけるポリ酸陰イオンの合成.....198
	6 イソポリ酸陰イオン(溶液化学と結晶化学).....199

7	ヘテロポリ酸陰イオン.....	202	7.3	M_3O_{13} (M=Mo, W) グループと四面体ヘテロアトムを持つポリ酸陰イオン...	204
7.1	八面体の組合せで表わされるヘテロポリ酸陰イオン.....	203	7.4	M_2O_9 グループをもつヘテロポリ酸陰イオン.....	205
7.2	三角錐ヘテロアトムをもつポリ酸陰イオン.....	204	文 献.....		207
5	八面体錯体における中心金属の NMR.....				山崎 昶...208
1	コバルト	208	3	Pt-195 ($I=1/2$)	215
2	Nb-93 ($I=9/2$)	213	文 献.....		217