

理学博士齊藤喜彦君の「金属錯体の絶対配置の決定ならびに電子密度分布の精密測定」に対する授賞審査要旨

一九世紀末のウエルナーの配位説以来鉄、コバルト、銅その他の金属に各種の原子、イオン、分子が配位した金属錯体の研究は化学反応、生体反応等の広い分野にわたって重要な役割を果たしてきた。齊藤君は一九四九年以来今まで一貫してX線回折を用いて金属錯体の構造を中心に研究を行い、その間一九五五年には世界ではじめて光学活性のコバルト錯体の絶対配置を決定し、一九七三年以降これに並行して錯体中の電子密度を世界に魁けて精密に測定し、配位結合についての定量的に重要な知見を得た。これら一連の研究は無機化学ならびに錯体化学に於ける卓越した業績として国際的に高い評価を受けている。

一 絶対配置の決定

齊藤君は一九五五年右旋性の $(+)\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{NaCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{en} = \text{エチレンジアミン}$) の結晶について銅の $K\alpha$ 線の異常散乱による回折の強度の差を観測して、この錯体の絶対配置をラムダ形と決定した(図一)。さらに左旋性の同じ錯体についても同様の実験を行い、反対のデルタ形であることを確かめた。金属錯体の右旋、左旋の両光学異性体についてこのような絶対配置を決定したのは世界で齊藤君がはじめてであり、ウエルナーが化学的手段でこの錯体を光学異性体に分割して配位説を確立した一九一二年以来、約四〇年間未解決であった課題を見事に解決した画

期的成果である。この研究は国際的に注目され、その後わが国はもちろん欧米の研究にも広く引用されている。

齊藤君は引き続き配位子自身が左旋性の R-プロピレンジアミンが配位した光学活性コバルト錯体などの絶対配置を決定し、この複雑な異性現象をも見事に解明した。写真法の X 線回折による錯体の絶対配置の決定は齊藤君の独壇場であり、海外での研究に一三年も先行している。世界各国での研究は X 線回折計が出現し、電算機が進歩した後であった。齊藤君の研究にはじまった日本における絶対配置の決定例は現在では世界中の例の半数に達し、しかも齊藤君らの研究は日本の半数以上を占めている。

齊藤君の研究は旋光性の理論を発展させる契機となり、それに伴い絶対配置と円偏光二色性との間の経験則が確立された。また絶対配置の知見は不斉構造が関与する多くの化学反応のみならず生体内特異反応の立体特異性の解明にも大きく寄与している。

二 電子密度分布の精密測定

金属錯体中の電子密度分布の精密測定は齊藤君の一九七三年の研究にはじまるが、この目的を達成するために特殊な X 線自動回折計を設計し、周到な注意を払って精密な結果を得た。 $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ を例とすれば求められた電子密度の直接積分によって中心のコバルト原子の有効電荷は $26.3e_{\text{at}}$ となり、コバルト原子（原子番号二七）は配位子から電子を供与されて、その電荷はほとんど中和されており、錯体全体の電荷はその表面に分布している。これはポーリングの電気的中性の規則の成立を定量的に証明したものである。また八面体配位子場によってコバルトの 3d オービタルが t_{2g} と e_g とに分裂し、3d 電子分布が球対称の場合に比べて、 t_{2g} には電子が過剰に、 e_g には電子が

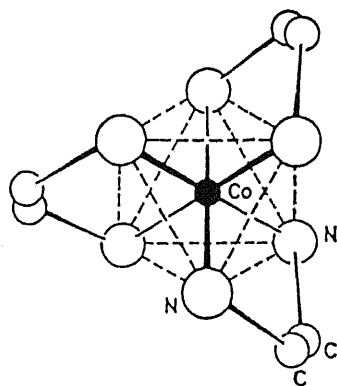


図 1 $(+)[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ の
絶対配置, A
 $\text{en} = \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$

不足していることがはじめて実験的に確かめられた(図二)。

このほか齊藤君は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$, $\gamma\text{-Ni}_2\text{SiO}_4$, CoAl_2O_4 などの d 電子密度分布の異方性を検証したが、これらの成果は理論研究者を刺激し、各種の化合物について相次いで具体的な理論計算の結果が発表され、理論の検証にも貢献した。その後電子密度分布の測定はさらに進歩し、クロムなどの金属単結晶についてはバンド理論による電

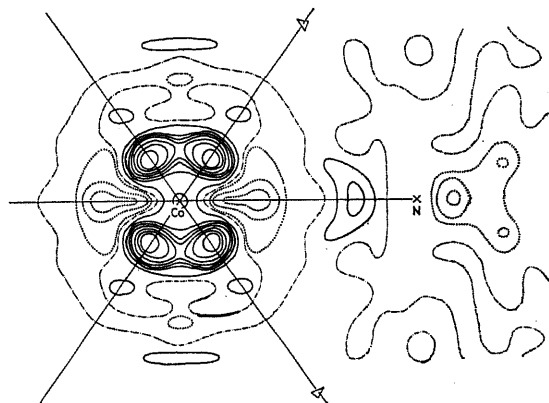


図 2 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ の結合電子分布図
実線は正、点線は負、鎖線はゼロの電子密度を示す
(球対称の場合との差)

子状態の計算と見事に一致する実験結果が得られた。

以上齊藤君は世界に魁けて多数の金属錯体について絶対配置を決定するとともに、電子密度分布を精密に測定し、金属錯体の構造と不斉反応の研究及び配位結合の研究に重要な貢献をした。これらの先駆的研究は国内はもちろん一九六八年度日本化学会賞、一九七七年度朝日賞、国際的にも極めて高い評価を得ている。

主要論文

A' 絶対配置の決定

1. Y. Saito, K. Nakatsu, M. Shiro and H. Kuroya: Determination of the absolute configuration of optically active complex ion $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ by means of X-rays. *Acta Cryst.*, **8**, 729 (1955); *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 795 (1957).
2. Y. Saito and H. Iwasaki: The crystal structure of trans-dichloro-bis-1-propylenediaminecobalt(III) chloride hydrochloride dihydrate and the absolute configuration of the complex ion, $[\text{Co} \text{ 1-pn}_2\text{Cl}_2]^+$. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1131 (1962).
3. Y. Saito, H. Iwasaki and H. Ota: The absolute configuration of the tris-1-propylenediaminecobalt(III) ion, $\text{L-}[\text{Co} \text{ 1-pn}_3]^{3+}$. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 1543 (1963).
4. Y. Saito, T. Nomura and F. Marumo: The absolute configuration of the tris(trimethylenediamine)cobalt(III) ion, $(-)\text{-}[\text{Co}(\text{tn})_3]^{3+}$. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 530 (1968).
5. T. Ito, A. Kobayashi, F. Marumo and Y. Saito: The absolute configuration of $(-)\text{-}^{58\text{e}}\text{-tris(1,2-benzene-diolato)arsenate(V)}$ ion, $(-)\text{-}^{58\text{e}}\text{-}[\text{As}(\text{cat})_3]^-$. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **7**, 1097 (1971).
6. R. Kuroda, Y. Sasaki and Y. Saito: $(+)\text{-}^{58\text{e}}\text{-Tris}[(-)\text{-trans-1,2-diaminocyclohexane}]$ rhodium (III)

- nitrate trihydrate. *Acta Cryst.*, **B 30**, 2053 (1974).
7. S. Sato and Y. Saito : The crystal structure and absolute configuration of (+)-*5*8*8***-tris(1,4-diaminobutane)cobalt(III) bromide. *Acta Cryst.*, **B 31**, 1378 (1975).
8. S. Ohba, H. Miyamae, S. Sato and Y. Saito: Structure of (-)-*5*8*8***-tris(3,3'-dimethyl-2,2'-dipyridine)rhodium(III) triperchlorate monohydrate. *Acta Cryst.*, **B 35**, 1470 (1979).

参考文献

B' 電子密度分布の精細測定

1. M. Iwata and Y. Saito : The crystal structure of hexamminecobalt(III) hexacyanocobaltate(III). An accurate determination. *Acta Cryst.*, **B 29**, 822 (1973).
2. F. Marumo, M. Isobe, Y. Saito, T. Yagi and S. Akimoto: Electron-density distribution in crystals of γ - Ni_2SiO_4 . *Acta Cryst.*, **B 30**, 1904 (1974).
3. T. Toriumi, M. Ozima, M. Akaogi and Y. Saito: Electron-density distribution in crystals of CoAl_2O_4 . *Acta Cryst.*, **B 34**, 1093 (1978).
4. S. Ohba, K. Toriumi, S. Sato and Y. Saito : Electron-density distribution in crystals of $\text{K}_3\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. *Acta Cryst.*, **B 34**, 3535 (1978).
5. S. Ohba, S. Sato and Y. Saito: An X-ray measurement of charge asphericity in vanadium metal. *Acta Cryst.*, **A 37**, 697 (1981).
6. S. Ohba, Y. Saito and S. Wakoh: Aspherical charge distribution in chromium metal. *Acta Cryst.*, **A 38**, 103 (1982).

7. S. Ohba, S. Saito, Y. Saito, K. Oshima and J. Harada: Electron-density distribution in crystals of potassium tetrachloroplatinate(II) and influence of X-ray diffuse scattering. *Acta Cryst.*, **B 39**, 49 (1983).
8. S. Ohba, K. Shiokawa and Y. Saito: Electron-density distribution in crystals of ammonium tetrachlorozincate(II) chloride at 120 K. *Acta Cryst.*, **C 43**, 189 (1987).
9. H. Takazawa, S. Ohba and Y. Saito: Electron-density distribution in crystals of dipotassium tetrachloropalladate(II) and dipotassium hexachloropalladate(IV), $K_2[PdCl_4]$ and $K_2[PdCl_6]$ at 120 K. *Acta Cryst.*, **B 44**, 580 (1988).

参考文献

ウ' 総論

1. Y. Saito: Structures and absolute configurations of cobalt(III) complexes. *Pure and Applied Chemistry*, **17**, 21-36 (1968).
2. Y. Saito: Absolute configurations of metal complexes determined by X-ray analysis. *Coordination Chemistry Reviews*, **13**, 305-337 (1974).
3. Y. Saito: Absolute stereochemistry of chelate complexes. *Topics in Stereochemistry*, Vol. 10, 95-174 (1978).
4. K. Toriumi and Y. Saito: Electron-density distributions in inorganic compounds. *Advances in Inorganic and Radiochemistry*, Vol. 27, 27-81 (1982).
5. Y. Saito: Structural studies on transition metal compounds. *International Reviews in Physical Chemistry*, Vol. 8, No. 2/3, 235-273 (1989).

ほか三篇

王頌齋

Y. Saito: *Inorganic Molecular Dissymmetry*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1979.
ほか三篇