

## 学位論文題名

新規モリブデンポルフィリン酸素付加錯体の  
合成および性質に関する研究

## 学位論文内容の要旨

金属錯体と各種酸素種 ( $O_2$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ ) との反応の研究は生体内の酵素反応のみならず、酸素原子移動反応、酸素架橋反応、有機化合物の基質の酸素化反応等の機構を明らかにするためにも重要である。このような反応では酸素付加錯体が反応中間体としてしばしば生成するが一般に不安定であり、その特定は困難な場合が多い。

本研究は、第1に、種々のオキシモリブデン(IV)ポルフィリン錯体(図1)と酸素との反応を色々の条件下で追跡し、生成する新規な酸素付加錯体を可能な限り検出すること、第2に、それら酸素付加錯体を合成単離、特定しその諸性質を明らかにすることを目的とした。その結果、以下のことを明らかにした。

低温( $-70^\circ\text{C}$ )トルエン溶液中における  $Mo^{IV}O(tpp)$  ( $tpp=5, 10, 15, 20$ -テトラフェニルポルフィリンジアニオン),  $Mo^{IV}O(oep)$  ( $oep=2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18$ -オクタエチルポルフィリンジアニオン)および  $Mo^{IV}O(tmp)$  ( $tmp=5, 10, 15, 20$ -テトラメシチルポルフィリンジアニオン)等のオキシモリブデン(IV)ポルフィリン錯体と酸素との反応により、それぞれ相当する酸素付加錯体が生成することを見いだした。低温溶液内におけるこれらの錯体の電子状態、および生成条件等をESRスペクトル法および可視部吸収スペク

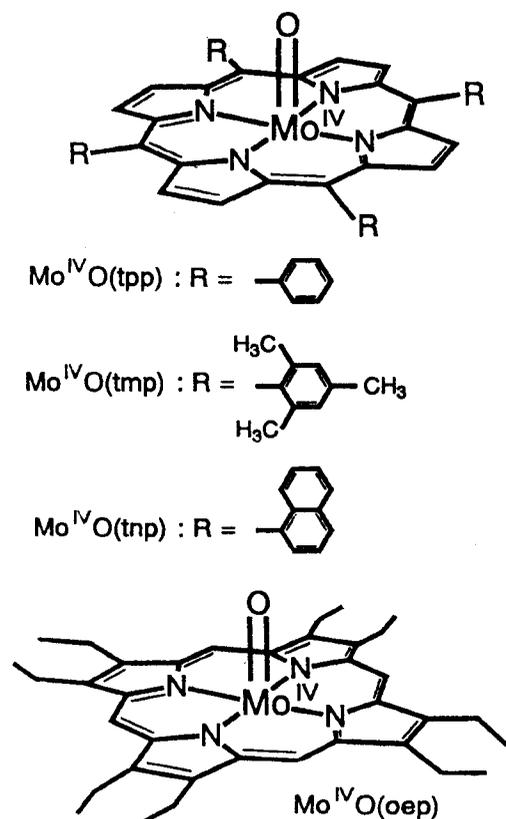


図1. オキシモリブデン(IV)ポルフィリン錯体.

トル法により検討し、その構造を*trans*-オキソパーオキソモリブデン (VI) ポルフィリン錯体と推定した。また、この酸素付加錯体への光照射、あるいは溶液の温度を上昇させることによりオキソモリブデン (IV) ポルフィリン錯体が再生することを明らかにした。しかしながら、あまり嵩高くないポルフィリン環をもつ  $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})$  および  $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{oep})$  の反応系では、溶液の温度の上昇により、相当するモリブデン (IV) ポルフィリン錯体と共に常磁性の  $\mu$ -オキソダイマー  $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{por})]_2\text{O}$  ( $\text{por}=\text{tpp}, \text{oep}$ ) も生成した。一方、嵩高いポルフィリン環をもつ  $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tmp})$  の反応系では、温度の上昇に伴って、一旦生成した  $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tmp})$  が室温で再び酸素と反応して新たに反磁性の錯体が生成することが明らかになった。

そこで  $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tmp})$  と酸素との室温における反応をさらに詳細に追跡した結果、低温で生成する上記の酸素付加錯体とは異なる新規な酸素付加錯体が生成することを見いだした。また、この室温で生成する酸素付加錯体の合成単離にも成功した。この錯体は昇温脱離法、重量分析法、および各種スペクトル法により、オキソ配位子およびパーオキソ配位子が *cis*-位に配位し、かつ互いに *trans* の関係にあるポルフィリン環の2つのN原子の上にそれぞれ位置した "eclips" 型の構造 (図2) をとっていることが明らかになった。さらにこの酸素付加錯体の性質を検討した結果、以下のことが明らかになった。すなわち、この錯体のトルエン溶液への光照射、あるいは固体を減圧下で加熱することにより  $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tmp})$  が再生される。一方、この酸素付加錯体は固体状態でも  $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tmp})$  と酸素との反応によって生成する。

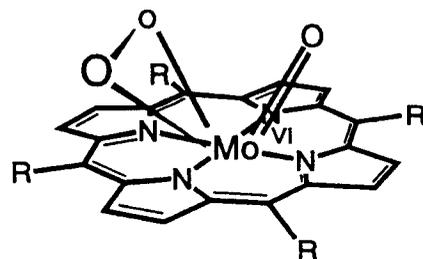


図2. 室温で生成する酸素付加錯体の構造図.

上記のように平面性が高く立体障害の少ないポルフィリン配位子を持つ  $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tpp})$  および  $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{oep})$  と酸素との室温における反応では最終生成物として  $\mu$ -オキソダイマー等の常磁性錯体が生成したが、嵩高いポルフィリン環を持つ  $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{tmp})$  と酸素との室温における反応では、反磁性の酸素付加錯体が生成した。したがって室温でこの酸素付加錯体が安定に存在するためには、モリブデン (IV) ポルフィリン錯体が  $\mu$ -オキソダイマー等の二量体の生成を阻止するような嵩高いポルフィリン環を有することが重要であると推測した。この点を検証するために tmp とは異なる嵩高いポルフィリン配位子、すなわち tnp ( $\text{tnp}=5, 10, 15, 20$ -テトラナフチルポルフィリンジアニオン) を用いて、tmp 錯体の場合と同様の方法で、室温で生成する酸素付加錯体の合成を試

みた結果、酸素付加錯体の4種のアトロプ異性体（錯体A～D）、すなわちナフチル基の配向が互いに異なる異性体を合成単離した。錯体A～Dは、いずれもtmp配位子を用いて合成した酸素付加錯体と極めて近い分光学的、および化学的性質を示し、同じ型の酸素付加錯体であることが明らかになった。すなわち嵩高いポルフィリン環をもつモリブデン（IV）ポルフィリン錯体は室温で酸素と反応して比較的安定な酸素付加錯体をつくることが明らかになった。また室温で生成する各酸素付加錯体の生成反応速度を測定し、酸素付加錯体の生成速度が配位子の置換基に影響されることを明らかにした（図3）。以上のようにモリブデン（IV）ポルフィリン錯体は、低温、および室温において酸素と反応し、それぞれ異なる酸素付加錯体を生成すること、それらの錯体は光、熱により可逆的に酸素を脱着することが本研究によってはじめて明らかにされた。

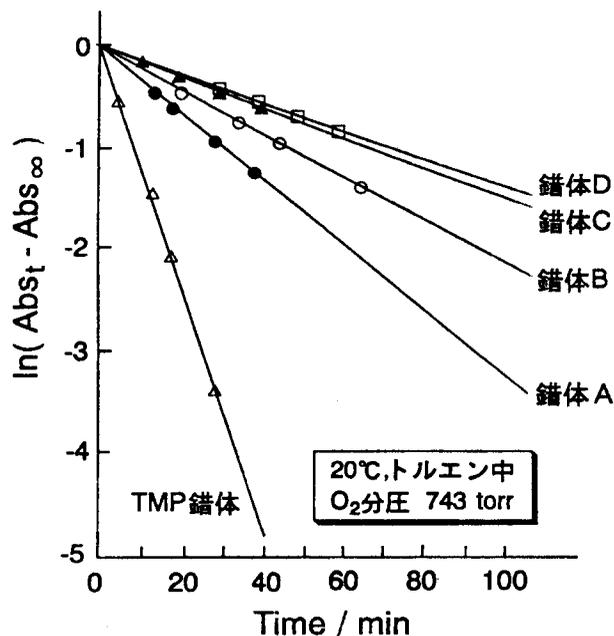


図3. 各酸素付加錯体の生成速度

# 学位論文審査の要旨

|    |     |     |    |
|----|-----|-----|----|
| 主査 | 教授  | 佐々木 | 陽一 |
| 副査 | 教授  | 中村  | 義男 |
| 副査 | 教授  | 山岸  | 皓彦 |
| 副査 | 助教授 | 今村  | 平  |

学位論文題名

## 新規モリブデンポルフィリン酸素付加錯体の 合成および性質に関する研究

立花純一提出の本学位論文ではモリブデンのポルフィリン錯体と分子状酸素との反応についての研究が述べられている。立花は本論文で、可逆的に酸素を出し入れできるという性質をもつ、低温で安定な形と、室温で安定な形の2種類の酸素付加錯体の生成を報告している。比較的単純な構造のポルフィリン錯体では、モリブデンに限らず、光や熱で酸素を可逆的に脱着できる錯体は見い出されたことがなく、この点で本論文は画期的な内容を含んだものと言える。

ポルフィリン錯体と分子状酸素 $O_2$ との反応は、鉄錯体を中心に研究され、ポルフィリンの形からピケットフェンス型とかピクニックバスケット型などと呼ばれるような巨大な置換基を導入したポルフィリンにより立体障害で後続反応を抑制して、短時間であれば可逆的に酸素を脱着できる系が実現されている。しかし、モリブデンポルフィリン錯体と酸素との反応については、簡単な構造のポルフィリンをもつ錯体についてすら、詳しく調べた報告はなかった。モリブデンは、いくつかの酸化状態を安定に取り得るので、この点からみても酸素との反応の研究は重要であるが、すぐに複核化を起こすなど簡単な鉄錯体でみられたのと同じ欠点が指摘されていた。本学位論文では、代表的なポルフィリンの一つである、テトラフェニルポルフィリン(tpp)のフェニル基の2,4,6位にメチル基を導入するだけで複核化を防げると考え、この型のテトラメシチルポルフィリン(tmp)のモリブデン錯体で研究を進めた結果、二種類の可逆

的に酸素を脱着できる酸素付加錯体を見いだすことに成功した。いずれもオキシイオン( $O^{2-}$ )が配位したモリブデン(IV)のポルフィリン錯体を出発原料として酸素との反応を調べることにより見いだされたものである。低温型は $-70^{\circ}C$ のトルエン溶液中で確認され、ポルフィリン面の一方にオキシイオン、反対側に $O_2$ がサイドオン型で配位した構造であると推定されている。一方、室温で生成するもう一方の錯体については、実際に酸素付加錯体の固体を単離することにも成功し、IR、NMR、ESRなどを駆使して、この錯体がポルフィリン面の同じ側にオキシイオンと $O_2$ 由来のサイドオン配位のペルオキシイオンとが配位したモリブデン(VI)錯体であることを示しているが、その構造には十分な説得力がある。さらに、この錯体からの酸素の脱離を熱分析マススペクトル法により明かにし、溶液中では電子スペクトルの可逆的変化から酸素の脱着が可逆的かつ定量的に進行することを示している。また、光の照射によっても酸素がはずれ、光を遮断すると再び酸素が錯体に付加することも示している。

立花はさらに、他の置換基をもつポルフィリンにも研究を広げ、メソ位にメシチル基の代わりにさらにかさ高いナフチル基を導入したポルフィリンを含むモリブデン錯体について tmp 錯体と同様の室温で安定な酸素付加錯体を合成した。この場合には、ナフチル基の向きによるアトロプ異性体が可能であるが、4種の異性体につきすべて酸素付加錯体が単離されており、tmp 錯体の場合と同様の手法で構造や酸素付加の可逆性を明らかにしている。さらに、酸素付加の速度論的研究も行われ、鉄錯体などに比べ付加速度が遅いこと、わずかの立体的な違いが比較的大きな付加速度の差を生ずることなども明らかにされている。

このように立花純一提出の学位論文は、可逆的に酸素を脱着するモリブデンポルフィリン錯体の発見とその構造や性質の詳細な研究を報告したものであり、モリブデン以外の錯体も含めこれまでに見いだされていなかった画期的な内容を含み、ポルフィリン錯体に限らず可逆的酸素担体の基礎、応用に大きく寄与するものである。参考論文は3編であり、うち2編が本学位論文の内容の一部を含むものである。いずれも権威ある学術雑誌に発表されている。以上の所見に基づき、審査員一同は申請者が博士(理学)の学位を受けるのに十分な資格があるものと認定した。