

学位論文題名

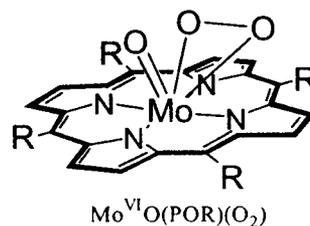
Study of Molybdenum Porphyrin Complexes:
Dioxygen Complexes and Anthracene-Bridged Dimers(モリブデンポルフィリン錯体の研究：
酸素付加錯体およびアントラセン架橋型二量体)

学位論文内容の要旨

金属ポルフィリン錯体は、生体内の酸素運搬や酸素活性化における活性部位のモデル化合物として、古くから盛んに研究が進められてきた。これまでに、鉄やコバルトなどの金属イオンを含む錯体の例は、多数報告されている。一方、モリブデンを有するポルフィリン錯体の系も、高酸化状態のポルフィリン錯体の構造や反応性を調べる対象として取り上げられてきた。4, 5 価のモリブデンポルフィリン錯体は、主としてモノオキソ単核構造を取るほか、5 価ではオキソ架橋の複核錯体も知られている。一方、最も高い酸化状態である 6 価のモリブデンイオンを有するポルフィリン錯体には、トランス-ジペルオキソ型、シス-ジオキソ型、シス-オキソペルオキソ型の 3 種類が知られている。中でも、かさ高い置換基を有するポルフィリンを配位子とする $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}(\text{TMP})(\text{O}_2)$ ($\text{TMP} = 5,10,15,20\text{-tetramesitylporphyrinato dianion}$) は、モリブデン(IV)ポルフィリン錯体 $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}(\text{TMP})$ と酸素との反応により固体状態でも溶液中でも可逆的に生成し、可視光照射によっても酸素を可逆的に吸脱着することが知られておりきわめて興味深い。オキソペルオキソ型錯体は、構造的にもユニークで、その反応性にも興味を持たれる。本研究では、オキソペルオキソ型のモリブデンポルフィリン錯体(酸素付加錯体)の構造、酸化還元挙動および生成要因の解明を第一の目的とした。また、一般にモリブデン錯体は、各酸化状態で複核構造を取る傾向がある。したがって、架橋基を有するポルフィリン 2 量体を用いれば、特徴ある構造や性質をもつモリブデンポルフィリン錯体が得られることが期待できる。そこで、架橋型ポルフィリン 2 量体を配位子とするモリブデン錯体の合成と性質の解明を第二の目的とした。

モリブデンポルフィリン酸素付加錯体の構造決定

$\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}(\text{TMP})(\text{O}_2)$ の構造を、X 線結晶構造解析により決定した。オキソイオンと酸素由来のペルオキソイオンは、ポルフィリン面の同じ側から中心モリブデンイオンに配位し、これら 2 つの配位子は向かい合う窒素原子を結ぶ直線上に位置していた。2 つの配位子が同じ方向から配位することにより、中心モリブデンイオンは、ポルフィリン骨格 24 原子からなる平均平面より約 1 Å 浮き上がった構造をもち、ポルフィリン環は大きくひずんでいることが明らかになった。また、この錯体の溶液中での立体構造を 2 次元 NMR の手法を用いて調べた結果、結晶構造でのポルフィリン環のひずみが溶液内でも保持されていることが明らかとなった。

図 1. モリブデンポルフィリン
酸素付加錯体

モリブデンポルフィリン酸素付加錯体の酸化還元挙動

$\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}(\text{TMP})(\text{O}_2)$ の酸化還元挙動を、サイクリックボルタンメトリーおよび電解吸収スペクトル法を用いて調べた。その結果、中心金属イオンが+6の錯体の酸化反応により、モリブデンイオンが1電子還元を受けた5価のモリブデンポルフィリン錯体が生成するという、非常に興味深い現象を見いだした。この特異な酸化反応は化学的にも進行した。すなわち、酸化剤と $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}(\text{TMP})(\text{O}_2)$ との 1:1 の定量的反応により、5価のモリブデンポルフィリン錯体が生成し、酸素が遊離することを明らかにした。配位するペルオキシイオンが1電子酸化されスーパーオキシ型の中間体を生じた後、このスーパーオキシイオンが分子内でモリブデンイオンを還元して酸素が生成するという機構を提示した。

モリブデンポルフィリン酸素付加錯体生成におけるポルフィリン環の影響

かさ高い置換基をもつポルフィリンを配位子とするモリブデン(IV)錯体は、溶液でも固体状態でも酸素付加錯体の生成が進行する。一方、テトラフェニルポルフィリンなどのかさ高い置換基をもたないモリブデン(IV)ポルフィリンと酸素との溶液内反応は、非可逆的に進行し、5価のモリブデンポルフィリン錯体が生ずることが一般的事実として知られていた。そこで、かさ高い置換基をもたないモリブデンポルフィリン酸素付加錯体の合成に、固相-気相の反応を適用した。その結果、ポルフィリンのかさ高さに関わらず対応する酸素付加錯体が得られることを見だし、一連の新規錯体の単離に成功した。また、これら錯体の反応性を調べることにより、ポルフィリン環が電子吸引性置換基をもつ場合には酸素付加反応が遅くなること、ポルフィリン環のかさ高さが低下すると酸素付加反応の可逆性が低下することを明らかにした。

新規アントラセン架橋モリブデンポルフィリン2量体の合成と性質

アントラセンで架橋したポルフィリン2量体 (H_4DPA) にモリブデンイオンを導入し、2つのポルフィリン環に導入されたモリブデンイオンの間をオキシイオンが架橋した錯体 ($\text{DPA})(\text{Mo}^{\text{VO}})_2(\mu\text{-O})$ および、2つのポルフィリン環のうち、一方にのみモリブデンイオンが導入された錯体 ($\text{DPA})[\text{Mo}^{\text{VO}}(\text{OMe})]\text{H}_2$ の単離に成功した。片側にのみモリブデンイオンを導入した錯体では、空いているポルフィ

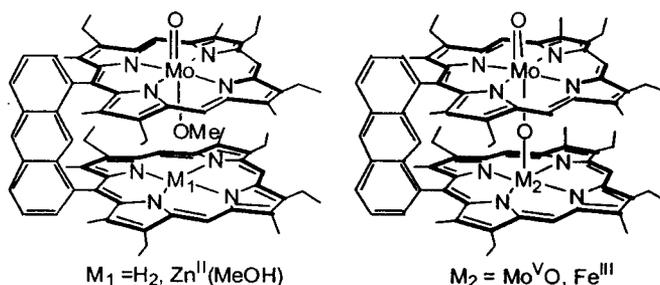


図2. アントラセンで架橋したモリブデンポルフィリン2量体

リン環へ種々の金属イオンを導入した混合金属錯体の合成が可能となる。新たな展開として、今回、亜鉛イオンと酸化還元活性な鉄イオンの導入を試み、混合金属錯体 ($\text{DPA})[\text{Mo}^{\text{VO}}(\text{OMe})]\text{Zn}^{\text{II}}(\text{MeOH})$ と ($\text{DPA})[(\text{Mo}^{\text{VO}})\text{Fe}^{\text{III}}](\mu\text{-O})$ の合成と単離に成功した。これら錯体を、種々の分光学的手法により特定した。また、可視部吸収スペクトルおよびサイクリックボルタンメトリーにより、単量体では見られない特徴ある溶液内挙動を示すことを見いだした。

アントラセン架橋モリブデンポルフィリン2量体の構造

($\text{DPA})[\text{Mo}^{\text{VO}}(\text{OMe})]\text{Zn}^{\text{II}}(\text{MeOH})$ では、メタノール分子がDPAユニットの内側から亜鉛イオンに配位した構造を有する。このメタノールは、配位結合と水素結合により安定化していると考えられる。このような配位環境により、2つのポルフィリン環は大きく歪んだ構造を有することが明らかとなった。(DPA)[(Mo^{VO})Fe^{III}](μ-O)および (DPA)(Mo^{VO})₂(μ-O)においては、2つの金属イオンをオキシイオンで架橋した構造であることがX線構造解析により明らかとなった。2つの金属イオンの間にオキシ架橋構造をもつために、DPAユニットの2つのポルフィリン環は互いに近づくように歪んだ構造を有する。

本研究では、特異な反応性を示す $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}(\text{TMP})(\text{O}_2)$ の配位様式およびポルフィリン環のひずみを X 線結晶構造解析により詳細に解明した。さらに、この錯体を酸化する過程で金属イオンの還元が起こる非常に興味深い結果が得られた。また、モリブデン(IV)ポルフィリンは、ポルフィリン環のかさ高さにかかわらず酸素付加錯体をあたえることを見いだした。アントラセンで架橋したポルフィリン 2 量体を配位子として用いた系において、オキソモリブデンユニットを含む架橋型ポルフィリン 2 量体の合成法を確立し、オキソ架橋構造を有するモリブデンポルフィリン 2 量体が安定に取り出せることを見いだした。また、2つのポルフィリン環のうち一方にのみモリブデンイオンを有する新規錯体の単離に成功し、これを糸口とする混合金属錯体の合成へと研究を展開した。

学位論文審査の要旨

主査	教授	佐々木	陽一
副査	教授	武田	定
副査	教授	市川	勝
副査	助教授	今村	平

学位論文題名

Study of Molybdenum Porphyrin Complexes: Dioxygen Complexes and Anthracene-Bridged Dimers

(モリブデンポルフィリン錯体の研究：
酸素付加錯体およびアントラセン架橋型二量体)

モリブデンという元素は、+2価から6価までの幅広い酸化数が一般的に見られ、錯体の構造も単核から多核まで変化に富むことから、その錯体化学は多彩な可能性を持つ。一方、ポルフィリンは、生体機能に欠かせない必須の構成成分として知られる他、多くの金属イオンと多彩な構造と機能を持つ錯体を形成し、錯体化学的にも最も重要な配位子群の一つである。したがって、両者の組み合わせであるモリブデンポルフィリン錯体の研究の重要性は早くから認識されており、これまでに多様な錯体が合成されてきたが、その構造や反応性などの諸性質が十分に理解されているとは言い難い。既知錯体の中で最も注目される錯体に、熱、光で可逆的に酸素を脱吸着するオキソ錯体があるが、その酸素付加錯体の構造や基本的反応性についてはまだほとんどわかっていなかった。他にモリブデン錯体で注目される点は複核構造を作りやすい点であるが、構造のはっきりした錯体が少なく研究は進んでいなかった。モリブデンポルフィリン錯体の構造や性質を理解し、その応用面を切り開くためには、これらの問題点の解明が欠かせない。本論文は、これらの問題点に焦点をあて、モリブデンポルフィリン錯体の構造や反応性を総合的に理解することを目的としたものであるが、従来見られなかった独自の視点がいくつも取り入れられており、当初の目的以上の成果が得られている。その成果には、これまでの一般的な理解を覆えす点がいくつも含まれ、モリブデン以外のポルフィリン錯体や他のモリブデン錯体の理解にも寄与するところが多い。

本論文は、Part IとPart IIより成り立っている。Part Iでは、Mo(IV)オキソポルフィリン錯体が酸素と可逆的に反応して得られるMo(VI)ペルオキソ錯体（論文中では酸素付加錯体として扱われている）についての研究がまとめられている。まず、この酸素付加錯体がポルフィリ

ンの同じ面にオキソ基とペルオキソ基が位置するというユニークな構造を持つことをX線構造解析で明かにした点が注目される。構造が明かとなったことで酸素付加錯体の電子状態や反応性の理解が大きく進展した。本論文では、その酸化還元反応性が詳細に調べられ、酸化反応により逆にMo部分が還元されるという一見不可解な結果を得ている。この結果は、錯体のペルオキソ基が一電子酸化されて生じたヒペルオキソ基が不安定で、速やかにMoへ電子を与えMo(VI)をMo(V)に還元すると共に酸素として遊離するという興味深い酸化還元機構で説明されている。この他、本Partでは、嵩高い置換基をもたないポルフィリンのモリブデン酸素付加錯体を固相反応で合成、安定に単離することで、従来ポルフィリンの嵩高さが酸素付加錯体の生成の条件とされていた見方が一面的であることを示した他、一連のポルフィリンについて、モリブデン酸素付加錯体の生成速度を調べ、ポルフィリンの電子的な影響を系統的に明かにするなど、酸素付加錯体に関する基礎的に重要な知見を報告している。

Part II では、二核ポルフィリン錯体の研究がまとめられているが、特徴はアントラセン架橋で二量化したポルフィリンを配位子として用いた点である。これにより、選択的に複核錯体が合成され、その構造や性質が純粋に評価されている。ポルフィリン二量体は従来より知られていたが、それをモリブデン錯体に用いたのは、本研究が最初である。オキソ架橋二核Mo(V)錯体に加え、一方のポルフィリン環のみにMoを含む単核錯体も単離されている。後者は、一連の混合金属型二核ポルフィリン錯体の合成原料としても価値があり、本研究では、Mo-O-Fe型やMo-Zn型の混合金属錯体が合成されている。いずれの二核錯体も構造解析でその立体構造が明かにされ、構造上のユニークな特徴が示されている。さらに、酸化還元挙動を始めとするそれらの錯体の諸性質も丹念に調べられており、貴重な知見となっている。

以上の研究成果は、モリブデンポルフィリン錯体の従来の問題点を明かにしたのみでなく、構造や酸化還元挙動などに新たな知見を加え、次の展開に向けての様々な可能性を示した点でも大きな意義がある。本研究は単にモリブデンポルフィリン錯体の化学の基礎的理解に留まらず、触媒反応や生化学的応用に向けても大きな可能性があり、他の金属イオンのポルフィリン錯体の構造や性質の解明、さらにはその他の関連化合物への展開が可能な点も多く含まれており、波及効果は極めて大きい。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。