

氏 名 瀬 恒 潤 一 郎
せ つね じゆん いち ろう
 学位の種類 工 学 博 士
 学位記番号 工 博 第 549 号
 学位授与の日付 昭 和 53 年 3 月 23 日
 学位授与の要件 学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
 研究科・専攻 工 学 研 究 科 合 成 化 学 専 攻
 学位論文題目 **Syntheses and Reactions of Rhodium Complexes of Octaethylporphyrin and Related Metal Complexes**
 (オクタエチルポルフィリン・ロジウム錯体及び関連金属錯体の合成と反応に関する研究)

論文調査委員 (主査) 教授 吉田 善一 教授 熊田 誠 教授 松浦 輝男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はオクタエチルポルフィリンを配位子とする各種原子価のロジウム、イリジウム錯体の合成と反応に関する研究をまとめたもので、序論と6章からなっている。

序論ではビタミン B₁₂ 及びそのモデルとなる金属錯体の化学の特徴と展望が述べられ、本研究で得られた成果の概要とその意義が示されている。

第1章は新規なロジウム1価ポルフィリン錯体及び有機ロジウム3価ポルフィリン錯体の合成と構造について述べたものである。著者はロジウムカルボニルクロリドを用いて、オクタエチルポルフィリンに金属のとりこみを行い、クロロロジウム3価ポルフィリン錯体を得ると共に、反応中間体として、ポルフィリン環1個にRh(I)2個を含む新しい錯体を単離している。また、Rh(III)錯体と有機リシウム化合物との反応によって、アルキル及びアリールロジウムポルフィリンを合成し、そのNMRスペクトルの研究からポルフィリン環の環電流効果について知見を得ている。また、Rh(I)アニオン錯体を溶液中で生成させ、この錯体の有機基質に対する求核反応について研究し、その反応挙動が還元型ビタミン B₁₂ と同一であることを明らかにしている。

第2章はロジウム1価ポルフィリンアニオン錯体による高歪化合物の開環反応について述べたものである。著者はこのアニオン錯体がシクロプロパン環の開環を伴って、Rh-C結合を生成することを見出している。とくに、ノルトリシクラノン、[4.1.0.0^{2,7}]トリシクロヘプタンとの反応生成物の構造解析によって、本反応の立体特異性を明らかにすると共に、置換基効果について検討し、本反応が従来知られた三員環に対する求電子的反応ではなく、求核的開環反応であることを明らかにしている。

第3章はヒドリドロジウム3価ポルフィリン錯体及びポルフィリンロジウム2価ダイマー錯体の合成と反応について述べたものである。著者は水素化金属ポルフィリン錯体を初めて合成することに成功すると共に、この錯体が非水溶液中で酸化され、ロジウム2価ダイマー錯体を好収率で与えることを見出している。また、ポルフィリン環上の置換基が金属の軸方向の結合性に大きく影響することを明らかに

している。さらに、ロジウム 2 価ダイマー錯体とハロゲン化アルキル、オレフィン類、アセチレン類との反応により、有機ロジウムポルフィリンが生成することを見出している。

第 4 章はロジウム 3 価ポルフィリン錯体と電子過剰性オレフィン及びアセチレン類との反応について述べたものである。著者はビニルエーテル及びアセチレン類との反応で有機ロジウムポルフィリンが直接生成することを見出している。また、本反応で得られたホルミルメチルロジウム 3 価ポルフィリン錯体の分光学的性質と、アセチレン類との反応で得られた生成物の構造を基にして、本反応におけるカチオン型 π 錯体及びカチオン型カルベン錯体の関与について議論している。

第 5 章はイリジウムポルフィリン錯体の合成と反応について述べたものである。従来、ポルフィリンに対するイリジウムのとり込みは困難であったが、著者はイリジウムカルボニルクロリド及び 1,5-シクロオクタジエンイリジウムクロリドを用いて好収率で新規イリジウム錯体が見出されることが見出し、この分野の研究に新たな展開がなされたことが述べられている。さらに、水素化イリジウム 3 価ポルフィリン錯体を初めて合成すると共に、有機イリジウムポルフィリン錯体を合成し、その分光学的性質についても議論している。

第 6 章は有機リシウム化合物によるロジウムポルフィリンのメソ位置置換反応について述べたものである。著者は本求核試剤によりポルフィリンのメソ位に好収率で置換反応が起ることを初めて見出すと共に、本反応を分光学的手段によって追跡し、反応中間体の構造を明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は配位子として、エチオ型ポルフィリンであるオクタエチルポルフィリン (OEP と略) を用いて、各種原子価状態の Rh および Ir 錯体を合成し、その反応について研究した結果をまとめたものであって、得られた成果の主なものは次の通りである。

1. OEP とロジウムカルボニルクロリドとの反応により、OEP·Rh (III) Cl 錯体をうることに成功すると共に、本反応の中間体の構造を明らかにした。このさい、OEP の代りに、その N-メチル体を用いると分子内酸化的付加が容易に起り、OEP·Rh (III) —CH₃ 錯体を与えることを見出した。また、この反応がメチル基以外のアルキル基にも拡張できること、OEP·Rh (III) —R (R: アルキル, アリール基) は OEP·Rh (III) Cl と RLi との反応によっても得られること、この有機ロジウム錯体にさらに RLi を反応させると好収率でメソ位にアルキル基, アリール基が入ることを見出した。

2. OEP·Rh (III) Cl を水素化ホウ素ナトリウムで還元して得られる [OEP·Rh (I)]⁻ によりピタミン B_{12s} の反応を再現しうることを見出した。このロジウム 1 価アニオン錯体は極めて強力な求核性を有し、シクロプロパン類、ビスシクロブタン、クワドリシクラン等の高歪体と立体特異的に反応し有機ロジウムポルフィリンを与えることを見出し、本反応の解析から、1 価ロジウムの dz^2 軌道とシクロプロパン環の空の $2b_2$ 軌道の重なりが反応上重要なことを指摘している。なお、ビスシクロブタンとの反応で Rh (I) によりその中央 C—C 結合が切れることを初めて見出した。

3. OEP ヒドリドロジウム錯体及び OEP·Rh (II) 錯体をうることに成功し、その IR および NMR スペクトル、磁化率の測定から、前者は Rh—H 型共有結合を有すること、後者は金属—金属結合を有

する二量体として存在することを明らかにした。また、後者がハロゲン化アルキル、オレフィン類、アセチレン類と反応し、有機ロジウム OEP を与えることを見出した。

4. OEP·Rh(III)Cl 錯体と電子過剰性オレフィンおよびアセチレン類との反応で有機ロジウム OEP 錯体が得られることを見出した。ビニルエーテルとの反応結果は補酵素ビタミン B₁₂ の生化学的触媒機構の研究上有用である。

5. イリジウムは同族のコバルトおよびロジウムに比し、ポルフィリン環にとり込まれ難いが、OEP に 1,5—シクロオクタジエンイリジウムクロリドあるいはイリジウムカルボニルクロリドを反応させることにより好収率でイリジウムポルフィリン錯体を初めて合成し、その 1 価および 3 価錯体の化学的諸性質が対応するロジウム錯体と類似していることを明らかにした。

以上を要するに、本論文はポルフィリンと各種原子価状態のロジウムおよびイリジウムとの新しい錯体を合成し、その構造および反応特性を明らかにしたものであって、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。