

氏名（本籍）	夫馬 康 博（愛知県）
学 位 の 種 類	博 士（工学）
学位授与番号	甲第 337 号
学位授与日付	平成 20 年 3 月 25 日
専 攻	物質工学専攻
学位論文題目	Studies on Assembled Structures of Paddlewheel-Type Dinuclear Complexes with Anionic Linkers (水車型複核錯体とアニオン性リンカーからなる集積構造に関する研究)
学位論文審査委員	(主査) 教 授 海老原 昌 弘 (副査) 教 授 橋 場 稔 教 授 大 矢 豊

論文内容の要旨

錯体の集合体である集積型金属錯体は discrete な錯体にはない新奇な性質の発現が期待でき、近年の錯体研究におけるメインテーマのひとつである。水車型複核錯体を構成素子とした集積型錯体は立体構造が制御しやすく、また、中心金属ならびに配位子次第で様々な電子状態をとりうる。アミダート架橋ロジウム複核錯体は、中性状態とそのカチオンラジカルのどちらも取り扱い易く、水素結合によって幾何構造の構築を補助できるため、混合酸化状態のものも含めた集積型錯体の構成素子として適している。また、アミダート架橋ルテニウム複核錯体は複数の不対電子を持つため、磁性体の構成素子として期待できる。本研究ではアルキル鎖の長さの異なる数種のアミダート架橋ロジウム複核錯体ならびにルテニウム複核錯体とアニオンからなる集積型錯体を合成し、構造ならびに性質に関する検討を行った。

第2章では、混合酸化状態錯体 $[\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}_2(\mu\text{-I})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Hacam = acetamide) を合成し、その構造は1つのヨウ化物イオンが4つの $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ に配位し、ヨウ素を頂点、ロジウム錯体を稜とするダイヤモンド型構造であることを明らかにした。この錯体を減圧下にて脱水し、粉末X線回折を測定したところ、脱水前とは異なる回折線が得られ、結晶性は保持していた。その後、飽和水蒸気下において約1日間静置させたサンプルの回折線は元のサンプルの回折線と一致した。この錯体のペレットの伝導度を室温で2端子法によって測定したところ、 $\sigma = 1.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ の半導体であった。このペレットを減圧下にて脱水した後の伝導度を測定したところ、 $\sigma = 7.0 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ の不導体となり、結晶水の脱離によって伝導度が5桁も低下することがわかった。その後、吸水させると伝導度は元の値に急速に回復し、結晶水が伝導度の変化に大きな役割を果たしていることを明らかにした。

第3章では、混合酸化状態錯体 $[\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}_2(\mu\text{-ReO}_4)]$ を合成し、その構造は ReO_4^- イオンの全ての酸素原子が $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ に配位し、2次元スクエアシート構造を形成していることを明らかにした。この錯体は ReO_4^- イオンの全ての酸素原子が配位結合を形成した初

めての例である。

第4章では、ハライドイオンが3個のRh₂ユニットの軸位に結合した二次元ハニカム構造をもつ混合酸化状態錯体[$\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}_3(\mu_3\text{-X})_2\} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($X, m = \text{Cl}, 4; \text{Br}, 10; \text{I}, 10$), ならびに[$\{\text{Rh}_2(\text{pram})_4\}_3(\mu_3\text{-X})_2\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Hpram = propionamide, $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)]を合成した。それらの錯体においてRh₂ユニットが結晶学的に区別できるものには伝導度はなく、すべてのRh₂ユニットが結晶学的に等価な錯体では10⁻⁴から10⁻⁵ S cm⁻¹程度の伝導度を持つことを明らかにし、結晶水の配置により伝導度の制御が可能なことを示した。

第5章では、過剰量のアニオンを含むアルコール中からの反応によって得られたカチオンラジカルのみからなる2次元ハニカム構造錯体[$\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}_3(\mu_3\text{-Cl})_2\} \text{X} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ($X = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$), [$\{\text{Rh}_2(\text{pram})_4\}_3(\mu_3\text{-Cl})_2\} \text{X} \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$), [$\{\text{Rh}_2(\text{pram})_4\}_3(\mu_3\text{-Cl})_2\} \text{PF}_6$, ならびに[$\{\text{Rh}_2(\text{buam})_4\}_3(\mu_3\text{-Cl})_2\} \text{PF}_6$ (Hbuam = butyramide)]について報告した。また、[$\{\text{Rh}_2(\text{pram})_4\}_3(\mu_3\text{-Cl})_2\} \text{PF}_6$ と等結晶構造の結晶[$\{\text{Ru}_2(\text{pram})_4\}_3(\mu_3\text{-Cl})_2\} \text{PF}_6$]についても報告した。これらの構造においてはRh₂⁵⁺ユニット間には磁氣的相互作用はほとんど見られなかったのに対し、Ru₂⁵⁺ユニット間には低温領域において磁氣的相互作用が観測された。

第6章ではK₂MO₄ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)とロジウム複核錯体カチオンラジカル塩を反応させることで得た2次元シーと構造[$\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}_2(\mu_4\text{-MO}_4)]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), ならびに3次元擬ダイヤモンド型骨格構造[$\{\text{Rh}_2(\text{pram})_4\}_2(\mu_4\text{-MO}_4)] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}$)および[$\{\text{Rh}_2(\text{buam})_4\}_2(\mu_4\text{-MoO}_4)]$]について報告した。また、ルテニウム複核錯体で[$\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}_2(\mu_4\text{-MO}_4)]$ と等結晶構造の[$\{\text{Ru}_2(\text{acam})_4\}_2(\mu_4\text{-CrO}_4)]$]を得た。架橋配位子のアルキル鎖の大きさにより集積構造をコントロールすることができることを明らかにした。

第7章では、メタノール中からの反応によって2種類の明らかに異なるRh-Cl距離を有するクロライド架橋1次元鎖錯体[$\text{Rh}_2(\text{acam})_4\text{Cl}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ の構造について、また、第8章では、アミダート架橋ロジウム複核錯体カチオンラジカル塩の結晶構造がアルキル鎖の長さによって変化することを明らかにした。

論文審査結果の要旨

錯体の集合体である集積型金属錯体はdiscreteな錯体にはない新奇な性質の発現が期待でき、近年の錯体研究におけるメインテーマのひとつである。水車型複核錯体を構成素子とした集積型錯体は立体構造が制御しやすく、また、中心金属ならびに配位子次第で様々な電子状態をとりうる。アミダート架橋ロジウム複核錯体は、中性状態とそのカチオンラジカルのどちらも取り扱い易く、水素結合によって幾何構造の構築を補助できるため、混合酸化状態のものも含めた集積型錯体の構成素子として適している。また、アミダート架橋ルテニウム複核錯体は複数の不対電子を持つため、磁性体の構成素子として期待できる。本研究ではアルキル鎖の長さの異なる数種のアミダート架橋ロジウム複核錯体ならびにルテニウム複核錯体とアニオンからなる集積型錯体を合成し、構造ならびに性質に関する検討を行っている。

第2章では、混合酸化状態錯体[$\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}_2(\mu_4\text{-I})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Hacam = acetamide)]を合成し、

その構造は1つのヨウ化物イオンが4つの $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ に配位し、ヨウ素を頂点、ロジウム錯体を稜とするダイヤモンド型構造であることを明らかにしている。この錯体は結晶性を保持したまま結晶水の脱着をおこし、これに伴い伝導度が5桁も変化することを報告し、結晶水が伝導度の変化に大きな役割を果たしていることを明らかにしている。

第3章では、混合酸化状態錯体 $[\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}_2(\mu_4\text{-ReO}_4)]$ を合成し、その構造は ReO_4^- イオンの全ての酸素原子が $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ に配位し、2次元スクエアシート構造を形成していることを明らかにし、この錯体が ReO_4^- イオンの全ての酸素原子が配位結合を形成した初めての例であることを報告している。

第4章では、ハライドイオンが3個の Rh_2 ユニットの軸位に結合した二次元ハニカム構造をもつ混合酸化状態錯体 $[\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}_3(\mu_3\text{-X})_2] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{Cl}, 4; \text{Br}, 10; \text{I}, 10$), ならびに $[\{\text{Rh}_2(\text{pram})_4\}_3(\mu_3\text{-X})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Hpram} = \text{propionamide}, X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) について報告している。これらの錯体において Rh_2 ユニットが結晶学的に区別できるものには伝導度はなく、すべての Rh_2 ユニットが結晶学的に等価な錯体では 10^{-4} から $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の伝導度を持つことを明らかにし、結晶水の配置により伝導度の制御が可能なことを示している。

第5章では、過剰量のアニオンを含むアルコール中からの反応によってカチオンのみからなる2次元ハニカム構造錯体 $[\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}_3(\mu_3\text{-Cl})_2] \cdot X \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ($X = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$), $[\{\text{Rh}_2(\text{pram})_4\}_3(\mu_3\text{-Cl})_2] \cdot X \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$), $[\{\text{Rh}_2(\text{pram})_4\}_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{PF}_6$, $[\{\text{Rh}_2(\text{buam})_4\}_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{PF}_6$ ($\text{Hbuam} = \text{butyramide}$) および $[\{\text{Ru}_2(\text{pram})_4\}_3(\mu_3\text{-Cl})_2]\text{PF}_6$ を得ている。これらの構造で Rh_2^{5+} ユニット間には磁氣的相互作用はほとんど見られなかったのに対し、ルテニウムでは低温領域において Ru_2^{5+} ユニット間に磁氣的相互作用が観測されることを報告している。

第6章では K_2MO_4 ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) とロジウム複核錯体カチオンラジカル塩を反応させることで前述の $[\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}_2(\mu_4\text{-ReO}_4)]$ と等結晶構造の2次元スクエアシート構造を有する $[\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}_2(\mu_4\text{-MO}_4)]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), ならびに3次元擬ダイヤモンド型骨格構造を有する $[\{\text{Rh}_2(\text{pram})_4\}_2(\mu_4\text{-MO}_4)] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}$), $[\{\text{Rh}_2(\text{buam})_4\}_2(\mu_4\text{-MoO}_4)]$ を、また、ルテニウム複核錯体を用いることで $[\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}_2(\mu_4\text{-MO}_4)]$ と等結晶構造の $[\{\text{Ru}_2(\text{acam})_4\}_2(\mu_4\text{-CrO}_4)]$ を得ている。架橋配位子のアルキル鎖の大きさをにより集積構造をコントロールすることができることを明らかにしている。

第7章では、メタノール中からの反応によって得られる2種類の明らかに異なる Rh-Cl 距離を有するクロライド架橋1次元鎖錯体 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4\text{Cl}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ を、また、第8章では、アミダート架橋ロジウム複核錯体カチオンラジカル塩の結晶構造の水素結合ネットワークがアルキル鎖の長さによって変化することを明らかにしている。

以上要するに、本論文はアミダート架橋ランタン型複核錯体を構成素子とする集積型錯体の合成、構造および物理化学的性質を調べ多くの知見を得たものであり、学術的ならびに實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学術論文として価値あるものと認める。

最 終 試 験 結 果 の 要 旨

平成20年2月6日に学位論文の内容を中心とし、これに関連する事項について試問を行った結果、合格と判定した。