

別紙様式第13号 (論文内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

氏名 (本籍)	JIN LONG (中華人民共和国)
学位の種類	博士 (工学)
学位授与番号	甲第 469 号
学位授与日付	平成 27 年 3 月 25 日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	ビイミダゾールを配位子とするロジウム複核錯体 (Rhodium dinuclear complexes with biimidazole ligand)
学位論文審査委員	(主査) 教授 沓水 祥一 (副査) 教授 海老原 昌弘 教授 土田 亮

論文内容の要旨

ビイミダゾールは、金属イオンに配位した時に2段階のプロトン解離が可能で、また、それぞれが水素結合点となるため、これを利用した多くの集積構造が報告されている。しかし、そのほとんどは単核錯体によるもので多核錯体にビイミダゾールを導入した例はない。この配位子を多様な電子構造を示すロジウム複核錯体に導入することで、これまでにない電子構造や集積構造を持つ錯体を合成し、それについて検討を行っている。

第二章では、ビイミダゾール(H₂bim)配位子をロジウム複核錯体に導入し、一連のビイミダゾール配位ロジウム複核錯体[Rh₂(O₂CR)₂(H₂bim)₂Cl₂] (R = Bu ([1Cl₂]), Pr ([2Cl₂]), [Rh₂(O₂CBu)₂(H₂bim)₂](PF₆)₂ ([1](PF₆)₂), [Rh₂(O₂CBu)₂(H₂bim)₂(PPh₃)₂](PF₆)₂ ([1](PPh₃)₂)(PF₆)₂), [Rh₂(O₂CPr)₂(H₂bim)₂(PPh₃)₂Cl₂ ([2](PPh₃)₂Cl₂))の合成を行った。さらに、ビイミダゾールの脱プロトン化により、ビイミダゾレート(Hbim)が配位した四重水素結合ロジウム複核錯体[Rh₂(O₂CR)₂(Hbim)₂(PPh₃)₂]₂ (R = Pr ([1']), Bu ([2']))を得て、それぞれのX線結晶構造を行い、これまで報告されていない環状型四重水素結合錯体であることを明らかにした。これらのビイミダゾレートロジウム複核錯体中のHbim⁻イオンは平行ではないので、このイオン間の相補的な分子間水素結合は同一平面上にない。サイクリックボルタンメトリーにおいてkの二量体は、二段階の連続的な酸化過程を示した。これはプロトン電子連動(PCET)である可能性が高い。電気化学的酸化による酸化種のESRスペクトルでは軸対称種のシグナルが観測され、シグナルの形状から、不対電子軌道は二量体の内の一方のロジウム複核錯体上の金属間σ結合性軌道であることを明らかにした。このσ軌道はエカトリアル配位子との相互作用がほとんどなく、ビイミダゾレートを通じた電子的相互作用は考えにくい。このことから、プロトン連動による混合原子価錯体であると考えられる。

第三章では、様々な軸配位子と一般的な無機アニオンを有する新奇非架橋二ロジウム錯体の8つの新しい構造を決定した。化合物(I)-(V)はロジウム複核錯体の単量体からなり、(VI)および(VII)はロジウム複核錯体の二量体、(VIII)はロジウム複核錯体の一次元鎖を有している。ロジウム複核錯体のRh-Rh距離は2.6313(18) Å から2.7052(5) Å の範囲内にある。これは非架橋のRh-Rh結合は、架橋されているものよりも周囲からより影響を受けていることを示している。それぞれの構造は、カウンターイオンとの水素結合により、ディスクリートなものから、一次元から三次元までのネットワークを構築している。化合物(I), (II)および(III)はH-供与体及びH-アクセプターとして作用することができるOH基軸配位子を有している。これらの中で最も興味深い構造は化合物(V)で、三重相互貫入ネットワークを有する三次元的ダイヤモンド型構造を有している。

第四章では、ジカルボン酸イオンをカウンターイオンとした環状型八重水素結合二量体{[Rh₂(O₂CPr)₂(H₂bim)₂(PPh₃)₂]₂L} (L = C₂O₄ ([1]C₂O₄), O₂CC₆H₄CO₂ ([1]Tere))を合成し、その構造を明らかにしている。[1]C₂O₄の構造は2つのロジウム複核錯体がシュウ酸イオンを介してNH⁺⋯O⁻水素結合によって連結された二量体であり、それぞれのH₂bim環の2つのNはシュウ酸イオンのO-C-C-O部分と水素結合していた。一方、錯体[1](Tere)はH₂bim環の2つのNがそれぞれテレフタル酸イオンの

O-C-O 部分の異なる O と水素結合している。CH₂Cl₂ 中での電子スペクトルは高濃度では[2](PF₆)₂ に近く、低濃度では[1']のスペクトルに近いことから、解離に伴うプロトン移動が示唆される。サイクリックボルタンメトリーは段階的な酸化還元波は見られなかったが、PF₆⁻, C₂O₄²⁻, Tere²⁻ ≈ PhCO₂⁻の順に負側に酸化電位がシフトした。

第五章では、ロジウム複核錯体合成時に生成する単核錯体 [Rh(Hbim)Cl₂(C₁₂H₂₇P₂)] と (H₃O)[Rh(H₂bim)Cl₄]·H₂O の結晶構造中における水素結合について議論した。

第六章では、研究全体をまとめ今後の展望について検討を行った。

論文審査結果の要旨

本論文は、これまで強い分子間水素結合をすることが報告されてきたビイミダゾール(H₂bim)配位子をロジウム複核錯体に導入した新奇ビイミダゾール配位ロジウム複核錯体を合成し、新奇な構造とその酸化還元反応性などについて明らかにしている。

論文は全6章から構成され、第一章の序論に続き第二章ではビイミダゾールを配位子とするカルボキシレート架橋ロジウム複核錯体について報告している。報告された錯体の中で、脱プロトン化しビイミダゾレートが配位した錯体の四重水素結合二量体[Rh₂(O₂CR)₂(Hbim)₂(PPh₃)₂]₂ (R = Pr, Bu)において、サイクリックボルタンメトリーにおいて連続的な酸化電位を観測し、酸化種の ESR スペクトルから不対電子は一方のロジウム複核錯体に局在化していることを明らかにしている。これは、非平面内水素結合二量体におけるプロトン連動混合原子価状態の初めての例である。また、これを基にした量子化学計算によりプロトン連動の混合原子価錯体であると結論づけている。

第三章では、新規非架橋ロジウム複核錯体について、軸配位子と一般的な無機アニオンを有する8つの新しい構造を決定している。これらは、単量体から、一次元鎖構造、二次元構造、三重に相互貫入した三次元構造など多様な構造をとることを明らかにしている。

第四章では、ジカルボン酸などをカウンターイオンとした8つの水素結合による環状二量体錯体 {[Rh₂(O₂CPr)₂(H₂bim)₂(PPh₃)₂]L}₂ (L = C₂O₄, O₂CC₆H₄CO₂)を合成し、その構造を明らかにすると共に溶液中での安定性について議論している。CH₂Cl₂ 中での電子スペクトルから、高濃度ではこの環状二量体が、低濃度では、二章で述べたビイミダゾレート二量体錯体とカルボン酸に解離していると結論している。また、陰イオンの塩基性度に関係した酸化電位のシフトも明らかにしている。

第五章では、関連するビイミダゾレート配位単核ロジウム錯体の構造を紹介し、第六章で全体をまとめている。

以上要するに、本論文はビイミダゾールを配位子とするロジウム複核錯体の合成、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27年1月28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。

発表論文(論文名、著者、掲載誌名、巻号、ページ)

1. Assembled structures of tetrakis(biimidazole)dirhodium complexes hydrogen-bonded with common inorganic anions

Jin-Long, Kazuhiro Uemura, Masahiro Ebihara, *Acta Crystallogr.*, **2014**, B70, 1006–1019.

2. Crystal structure of dichlorido[2-(1*H*-imidazol-2-yl-*N*³)imidazolato- κ N]bis(tri-*n*-butylphosphane- κ P)-rhodium(III)

Jin-Long, Masahiro Ebihara, *Acta Crystallogr.*, **2014**, E70, 362–364