

氏名 (本籍)	山田 智文 (岐阜県)
学位の種類	博士 (工学)
学位授与番号	甲第514号
学位授与日付	平成29年3月25日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	白金錯体との水素結合を利用したアセトアミダート架橋ロジウム複核錯体の一次元伸長化 (One-dimensional extension of acetamidate-bridged dinuclear rhodium complexes by hydrogen bonds with several platinum complexes)
学位論文審査委員	(主査) 教授 杓水 祥一 (副査) 教授 海老原 昌弘 教授 土田 亮

論文内容の要旨

多核錯体の中でも、無限一次元鎖錯体のような低次元系の錯体は、その構造に起因する独特の電子構造から、導電性や磁性といった物性が発現しうる。特に、直接的な金属-金属結合を有する一次元鎖錯体は、金属間の直接的な相互作用を生じるため、良好な導電性を示すことが期待される。我々は、この直接的な金属-金属結合を有する一次元鎖錯体を合成するにあたり、ロジウム錯体と白金錯体の組み合わせに注目した。d7 金属である Rh(+2)からなるロジウム複核錯体は、空の σ^* 軌道を形成する。一方、d8 金属である Pt(+2)からなる白金複核錯体は、満たされた σ^* 軌道を形成する。この2つの金属錯体を組み合わせることで、白金錯体の満たされた σ^* 軌道から、ロジウム錯体の空の σ^* 軌道に電子が入り、直接的な金属-金属結合を形成し、一次元状に集積化する。このような白金錯体からの電子供与を利用して、酢酸ロジウム $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ やアセトアミダート架橋ロジウム錯体 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ (acam = acetamidate) を白金複核錯体 $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ (piam = pivalamidate, X = PF_6 , CF_3CO_2 , CF_3SO_3) と混合することにより、種々の一次元鎖錯体の合成に成功している。

アセトアミダート架橋ロジウム錯体 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ は、酢酸ロジウム $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ と比較すると、アミドの窒素の強い π 供与性によって、 δ^* 軌道が不安定化する。これにより HOMO が δ^* 軌道となり、酢酸ロジウムよりも容易に酸化できるようになる。つまり、 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ を利用することによって一次元鎖を容易に部分酸化できる可能性がある。部分酸化型の一次元鎖錯体には、KCP と呼ばれる白金一次元鎖錯体 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が報告されており、この錯体は良い導電性を示す。本研究では、全章を通じて部分酸化型一次元鎖錯体を得ることを目的に、 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ と種々の白金錯体との混合によって得られた一次元集積体の構造に関して良好な知見を得たため、それらについて記述する。

第二章では、アセトアミダート架橋ロジウム錯体 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ と、ピバルアミダートが配位した白金複核錯体および単核錯体との反応、結晶構造、電子状態について記す。 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ と白金複核錯体 $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_2$ を混合すると、時間の経過とともに白金複核錯体が分解し、 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ に白金単核錯体 $[\text{Pt}(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_2]$ が結合した中性の四核錯体 $[\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}\{\text{Pt}(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_2\}_2]$ が形成される。これは $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ の両軸位に白金単核錯体が配位しサンドイッチしたような構造になっている。この非架橋の Rh-Pt 結合は、ロジウム錯体と白金錯体の配位子間の多重水素結合によって支持されている。またこの四核錯体は、ややずれた構造を取っているものの、隣接する四核錯体と Pt-Pt 相互作用を介して一次元状に集積化しており、この非架橋 Pt-Pt 間も二重水素結合が支持している。この四核錯体は、 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ と白金単核錯体の単純な混合でも得られる。さらに、部分酸化や混合原子価状態の一次元鎖錯体の合成を目的として、酸化したロジウム錯体 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]\text{PF}_6$ と白金単核錯体を混合した場合も、ロジウム錯体が還元して同様の中性四核錯体を得られた。

第三章では、アセトアミダート架橋ロジウム錯体 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ と、カルボキシラート架橋の白金複核錯体 $[\text{Pt}_2(\text{OPiv})_2(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ (OPiv = pivalate) との反応、結晶構造、電子状態について記す。 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ と白金複核錯体を混合すると、黄緑色粉末が得られる。これを NaClO_4 とともに再結晶することにより、 $-\text{[Rh}_2\text{]}-\text{[Pt}_2\text{]}-\text{[Rh}_2\text{]}-\text{[Pt}_2\text{]}-\text{[Rh}_2\text{]}-\text{[Pt}_2\text{]}-\text{[Pt}_2\text{]}-$ という14核の繰り返し単位を有する一次元鎖錯体を得た。この一次元鎖錯体の構造で特徴的な部分は、ロジウムと白金の配位平面のねじれ角が、既報の一次元鎖錯体よりも小さい点である。これは、ロジウム錯体と白金錯体との間では、相補的な水素結合を形成することができるためだと考えられる。この小さなねじれ角は、 π 軌道の重なりを大きくするため、HOMO である Rh の π^* 軌道がより不安定化する。これは拡散反射スペクトルによって確認されており、Rh の π^* 軌道からの遷移に相当するエネルギーは、他の一次元鎖錯体に比べてやや減少している。この錯体のように、水素結合を利用することで、ねじれ角の制御が可能となることが示唆された。

第四章では、アセトアミダート架橋ロジウム錯体 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ をカルボキシラートで部分置換した錯

体 $\text{HT}[\text{Rh}_2(\text{acam})_2(\text{OPiv})_2]$ と、このロジウム錯体を用いた白金複核錯体との反応、結晶構造、電子状態について記す。これは、アセトアミダート架橋をカルボキシラートで置換することによるロジウム錯体の電子状態の変化と、水素結合サイト数の変化による集積構造の制御が目的である。部分置換により、 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ の HOMO である δ^* 軌道のエネルギー準位を下げ、 π^* 軌道と δ^* 軌道の逆転や縮重を狙ったが、ESR の観測結果では、HOMO は δ^* 軌道のままであった。一方、一次元鎖錯体の合成では、 $\text{HT}[\text{Rh}_2(\text{acam})_2(\text{OPiv})_2]$ とピバルアミダート架橋の白金複核錯体 $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_2$ とは混合直後に反応し、非架橋 Rh-Pt 結合を形成するが、カルボキシラート架橋の白金複核錯体 $[\text{Pt}_2(\text{OPiv})_2(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ では、この非架橋 Rh-Pt 結合が形成されなかった。さらに、 $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_2$ との反応において得られた結晶は、HT 型のロジウム錯体と HT 型の白金錯体が交互に並んだ $[\text{Rh}_2]-[\text{Pt}_2]$ の四核錯体の繰り返し単位を有する一次元鎖錯体であった。これは、ロジウム平面と白金平面との間の水素結合が理由であると考えられる。HT 型のロジウム錯体は、HT 型の白金錯体とは相補的な水素結合を形成することができる。しかし、HH 型の白金錯体とは、水素結合ドナーがひとつ過剰となるため、相補的な水素結合ができない。同様に、 $[\text{Pt}_2(\text{OPiv})_2(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ との反応では、水素結合アクセプターがひとつ過剰となるため、こちらも相補的な水素結合ができない。つまり、非架橋の Rh-Pt 結合は水素結合に強く依存していると考えられ、十分な水素結合が形成されない場合は結合が形成されないと考えられる。従って、水素結合を制御することにより、一次元鎖錯体も制御することが可能であることが示唆された。

論文審査結果の要旨

本論文は、これまで同種金属によるものがほとんどだった一次元鎖金属錯体に対し、近年新たに合成されている混合金属一次元鎖錯体について、新たな型の錯体の構造を明らかにすると共に、その効率的な合成法も提案している。

論文は全 5 章から構成され、第 1 章の序論に続き第 2 章ではアセトアミダート架橋ロジウム錯体 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ と、ピバルアミダートが配位した白金複核錯体および単核錯体との反応、結晶構造、電子状態について述べている。 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ に白金単核錯体 $[\text{Pt}(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_2]$ が結合した中性の四核錯体 $[\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}\{\text{Pt}(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_2\}_2]$ が形成し、非架橋の Rh-Pt 結合は、ロジウム錯体と白金錯体の配位子間の多重水素結合によって支持されている。またこの四核錯体は、ややずれた構造を取っているものの、隣接する四核錯体と Pt-Pt 相互作用を介して一次元状に集積化しており、この非架橋 Pt-Pt 間も二重水素結合が支持していると水素結合の役割を明らかにしている。

第 3 章では、白金複核錯体 $[\text{Pt}_2(\text{OPiv})_2(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ (OPiv = pivalate) と、アセトアミダート架橋ロジウム錯体 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ との反応、結晶構造、電子状態について議論している。 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ と白金複核錯体を混合して得られる黄緑色粉末を NaClO_4 水溶液から再結晶し、14 核の繰り返し単位を有する一次元鎖錯体を得ている。この錯体での π 軌道の重なりを大きさを、HOMO である Rh の π^* 軌道がより不安定化することを拡散反射スペクトルによって明らかにした点は評価される。

第 4 章では、 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ をカルボキシラートで部分置換した錯体 $\text{HT}[\text{Rh}_2(\text{acam})_2(\text{OPiv})_2]$ と白金複核錯体との反応、一次元鎖錯体の結晶構造、電子状態について議論している。一次元鎖錯体の合成では、 $\text{HT}[\text{Rh}_2(\text{acam})_2(\text{OPiv})_2]$ と $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_2$ とは混合直後に非架橋 Rh-Pt 結合を形成し、 $[\text{Rh}_2]-[\text{Pt}_2]$ の四核錯体の繰り返し単位を有する一次元鎖錯体となる。このことから、ロジウム平面と白金平面との間の水素結合により構造を制御することを明らかにした点に価値が認められる。

以上要するに、本論文はロジウム複核錯体と白金錯体からなる新奇混合金属一次元鎖錯体の構造とその生成機構を明らかにしたものであり、学術的ならびに実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 29 年 2 月 9 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. Kazuhiro Uemura, Tomofumi Yamada, Toru Kanbara, Masahiro Ebihara: Acetamidate-bridged paddlewheel dirhodium complex sandwiched by mononuclear platinum complexes with axial metal-metal bonds affording neutral heterometallic one-dimensional alignments, *Inorganica Chimica Acta* vol.424 pp.194-201
2. Tomofumi Yamada, Masahiro Ebihara, Kazuhiro Uemura: Heterometallic one-dimensional chain with tetradeca metal repetition constructed by amidate bridged dirhodium and pivalate bridged diplatinum complexes influenced by hydrogen bonding, *Dalton Transactions* vol.45 pp.12322-12328