

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410068

研究課題名(和文) プロトン 電子連動混合原子価状態の安定性に及ぼす電子状態および立体構造の影響

研究課題名(英文) Influence of the structures and electronic states on the stability of mixed valency with proton conjugated electron transfer

研究代表者

海老原 昌弘 (EBIHARA, Masahiro)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：80201961

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：プロトンと電子が連動することによる混合原子価状態の安定性が報告されているが、その詳細は明らかになっていない。報告者は四重水素結合を持つビイミダゾレート配位ハーフランタン型ロジウム複核錯体二量体で、プロトン-電子連動混合原子価状態が安定となることを報告した。本研究では、ビイミダゾレートに高い置換基であるベンゼン環を融合させたベンズイミダゾレートに変更したが、二量体の混合原子価状態の安定性はほとんど変化しなかった。また、電子状態の影響のみが現れると考えられる二重水素結合点をもつランタン型ロジウム複核錯体についても合成を行い、錯体の生成は確認できたが二量化は確認できず、さらに研究を進めている。

研究成果の概要(英文)：Recently some examples of mixed valence state based on proton conjugated electron transfer have been reported, but the mechanism is not so clear. We have reported the relatively stable mixed valence state of the dimer of dirhodium half lantern complex with biimidazolate ligand in which the complexes were connected with quadruple hydrogen bonds. In this study we have synthesized novel complexes with bibenzimidazolate that have bulkier group than biimidazolate. The mixed valence state of the novel complex showed similar stability to that of the biimidazolate complex. Lantern type dirhodium complex with double hydrogen bonding site ligand have been synthesized. The complex has been characterized with NMR and UV-visible spectra. However the complex showed a one-electron oxidation wave, evidence for dimer formation was not obtained.

研究分野：錯体化学

キーワード：水素結合 混合原子価状態 プロトン-電子連動

### 1. 研究開始当初の背景

プロトンと電子が連動して、電子移動する反応は生体内での重要な反応であり、これまでも多くの研究がなされてきた。一方、錯体化学では興味深い物性を発現する混合原子価状態に関する研究が盛んであるが、近年、水素結合で連結された錯体間でのプロトン-電子連動による混合原子価状態の安定化という興味深い現象が報告されている。これは、プロトン-電子連動の電子移動反応の機構を明らかにする1つの手がかりとなると考えられているが、その報告例は少なく、以下の3例が主なものである。a. 田所らは、2007年にビイミダゾレート配位子とするレニウム(III)錯体の二重水素結合二量体で、混合原子価状態が発現することを報告している。これは、一方の金属イオンが酸化された時に、ビイミダゾレート配位子のプロトンが酸化されていない錯体側に局在化し、こちらを酸化されにくくするために起こるものと説明されている(文献1)。b. 一方、Kubiakらは、ピリジン-4-カルボン酸を配位子に持つルテニウム三核錯体がカルボン酸部分で二量化した錯体での混合原子価状態の安定化を報告している(文献2)。c. また、Patmoreらは、2013ランタン型モリブデン(II)複核錯体の架橋配位子のピリドン部分がお互いに水素結合して二量化した錯体における混合原子価状態を報告している(文献3)。以上のように、これらの研究は散発的であり、錯体の電子状態と混合原子価状態の安定性との関係などは、全く議論されていない。

研究代表者は、H22~24の基盤研究(C)「ビイミダゾール配位ハーフランタン型複核錯体モジュールによる一次元鎖構造制御」において、ビイミダゾールおよびそのプロトン脱離体であるビイミダゾレート(図1)を配位子とするハーフランタン型ロジウム、および白金錯体を1次元鎖化し、ビイミダゾール部分の水素結合によりパイエルズ転位を防ぐことを考えた。残念ながら、1次元鎖錯体の合成は出来なかったが、ハーフランタン型錯

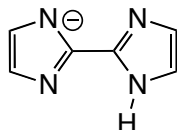


図1. ビイミダゾレート (Hbim<sup>-</sup>)

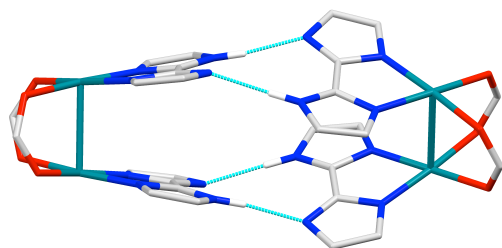


図2.  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CBu})_2(\text{Hbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$  のX線構造。Bu基と $\text{PPh}_3$ は省略。

体どうしが4つの水素結合で連結した四重水素結合二量体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CBu})_2(\text{Hbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$  (Hbim = ビイミダゾレート)を単離することに成功した(図2)。この二量体ではビイミダゾレートは同一平面上になく、錯体の立体配座を固定したままで水素結合しているプロトンを交換することはできない(水素結合の受容側にあるNにプロトンが移動すると、そのN-Hの延長上にはN原子はない)。しかし、この錯体のサイクリックボルタンメトリーでは、それぞれのロジウム複核中心が段階的に酸化することが明らかとなり、前項に挙げたa~cの例と同様なプロトン-電子連動の混合原子価状態であると考えられる。しかし、酸化した錯体は徐々に分解し単離することは出来なかった。研究代表者は、この実験結果を受けて、以下のようなことを着想した。(1)錯体の骨格構造がほぼ変わらず、電子状態を変化させることが出来るロジウムやルテニウムのランタン型錯体を用いれば、電子状態の違いがプロトン-電子連動混合原子価状態にどのように影響を与えるかを評価できる。(2)ハーフランタン型複核錯体で、配位子や金属を変えることにより水素結合の歪みを大きくすることが可能であり、どの様な構造までプロトン-電子連動混合原子価状態を取り得るかを評価することが出来る。

1. Tadokoro, M.; Inoue, T.; Tamaki, S.; Fujii, K.; Isogai, K.; Nakazawa, H.; Takeda, S.; Isobe, K.; Koga, N.; Ichimura, A.; Nakasuji, K., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5938-5942.
2. Goeltz, J. C.; Kubiak, C. P., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17390-17392.
3. a) Wilkinson, L. A.; McNeill, L.; Meijer, A. J. H. M.; Patmore, N. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1723-1726. b) Wilkinson, L. A.; McNeill, L.; Scattergood, P. A.; Patmore, N. J., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9683-9691.

### 2. 研究の目的

プロトンと電子が連動する反応は、生体内での重要な反応であり、古くから研究されている。近年、プロトンと電子が連動することによる混合原子価状態の安定性が報告されているが、その詳細は明らかになっていない。本研究では、歪んだ四重水素結合を持つハーフランタン型ロジウム複核錯体二量体を用いて、プロトン-電子連動混合原子価状態の安定性が立体構造や電子状態にどの様に影響されるかを明らかにすることを目的とする。また、電子状態の影響のみが現れると考えられる二重水素結合ランタン型ロジウム複核錯体二量体についても研究を行い、電子状態と混合原子価状態との相関をより確かなものとする。

### 3. 研究の方法

本研究では、プロトン-電子連動混合原子価状態の安定性が、錯体の電子状態や立体構造によりどのように変化するかを明らかにすることを目的とする。これは、以下のような2種類の錯体を合成して諸性質を調べることから明らかに出来る。

(1) 二重水素結合により二量化可能な錯体  $[M_2(LL)_3(BL)]^{m+}$  (水素結合供与-受容部位をもつ架橋配位子(BL)を1つ、一般的な架橋配位子(LL)を3つもつランタン型複核錯体)

例えば、ロジウム錯体において架橋配位子 LL (カルボキシレート, アミデート, アミジネートなど) を変更したり, アキシャル配位子の配位により, HOMO の軌道を金属原子間  $\sigma$ ,  $\pi^*$ ,  $\delta^*$  に変更することが出来る。このとき, BL の二重水素結合で結ばれた部分には構造的影響を与えないため, 電子状態(軌道の広がる方向や配位子上への非局在化)の影響として評価可能である。

(2) 四重水素結合により二量化可能な錯体  $[M_2(LL)_2(CL)_2]^{m+}$  (水素結合供与-受容部位をもつキレート配位子(CL)を2つ、一般的な架橋配位子(LL)を2つ持つハーフランタン型複核錯体)

例えば, キレート配位子をジベンゾピイミダゾレートに変更すると, 立体障害のためより歪んだ水素結合となることが期待される。また, 金属原子 M をロジウムからルテニウムに変更すると, 金属原子間距離が短くなることから図2に示した様な水素結合の様子も変化する。

#### 4. 研究成果

(1) 2,3-dihydroxyquinoxalinate (Hdhq<sup>-</sup>) を配位子とするランタン型ロジウム複核錯体

2,3-dihydroxyquinoxaline (H<sub>2</sub>dhq) に過剰量のトリエチルアミンを加え, 1-ブタノール (50 mL) 中で攪拌した。この懸濁溶液に H<sub>2</sub>dhq に対して1当量の  $[Rh_2(O_2CBu)_4]$  (0.125 g, 0.204 mmol) を加えて, アルゴン雰囲気下で還流すると, 溶液の色は当初の紫色から, 青緑色, 緑色の順に変化した。加熱をやめて, 溶液を室温まで冷却すると, 青色に変化した。これをろ過により不純物を取り除き, ろ液を濃縮乾固し, ヘキサンで洗浄後, 固体をメタノールに溶かし, 不溶物をろ別した後, 濃縮乾固し, 緑色固体を得た。この固体の CD<sub>3</sub>OD 溶液中での <sup>1</sup>H NMR には未反応の  $[Rh_2(O_2CBu)_4]$  が見られたが, Hdhq<sup>-</sup> が配位した錯体  $[Rh_2(O_2CBu)_3(Hdhq)]$  (1) とみられるピークが観測された。この置換反応をより進行させるために H<sub>2</sub>dhq を2当量, 5当量と増加させたところ, 反応生成物の <sup>1</sup>H NMR において, 1 に対する  $[Rh_2(O_2CBu)_4]$  のピークの積分比が減少した。また, 溶媒の体積はそのままに  $[Rh_2(O_2CBu)_4]$ , H<sub>2</sub>dhq, トリエチルアミンのスケールを大きくすると収率が下がった。そこで, H<sub>2</sub>dhq は5当量のままにトリエチルアミンの量を増やすことで H<sub>2</sub>dhq の溶解度を向上させようと試みたが,  $[Rh_2(O_2CBu)_4]$  に対

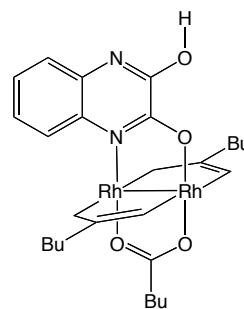


図3.  $[Rh_2(O_2CBu)_3(Hdhq)]$  の構造

してトリエチルアミンを過剰量加えると, 反応後の溶液の色は茶色になり  $[Rh_2(O_2CBu)_3(Hdhq)]$  は得られなかった。そこで, トリエチルアミンの量を減少させていくと  $[Rh_2(O_2CBu)_4]$  0.0499 g に対してトリエチルアミンを2 mLを加えて反応させたところ, 生成物の <sup>1</sup>H NMR スペクトルには原料である  $[Rh_2(O_2CBu)_4]$  のピークはほぼ見られなくなり,  $[Rh_2(O_2CBu)_3(Hdhq)]$  および  $[Rh_2(O_2CBu)_2(Hdhq)_2]$  とみられるピークの強度は増加した。生成物をメタノール溶液にして, Sephadex LH-20 のカラムを通すと, 青色の第1バンド, 緑色の第2バンド, 青緑色の第3バンドに分かれた。溶出した第2バンドを濃縮乾固することにより, 緑色固体として  $[Rh_2(O_2CBu)_3(Hdhq)]$  を得た。

$[Rh_2(O_2CBu)_3(Hdhq)]$  の <sup>1</sup>H NMR スペクトルを図4には 0.6 ppm ~ 2.3 ppm の範囲に Hdhq<sup>-</sup> に対してシスとトランスの BuCO<sub>2</sub><sup>-</sup> のピークがそれぞれ2:1の強度で, 6.9 ppm ~ 9.3 ppm に Hdhq<sup>-</sup> のベンゼン環部分のピークが観測された。この内, ロジウムに配位した1位の窒素と2位のO<sup>-</sup>に対して, 8位の水素のピークが9.3 ppmと帰属した。これは, Hdhq<sup>-</sup> と類似の構造をもつ 4-methyl-2-hydroxyquinolininate (mhq<sup>-</sup>) を配位子とする錯体 (3,1)- $[Rh_2(mhq)_4py]$  でも同様な低磁場シフトが観測されているためである。 $[Rh_2(O_2CBu)_3(Hdhq)]$  を塩化メチレンやメタノール溶液とし, 蒸発法などで結晶化を試みたが, 結晶を得ることは出来なかったので, Bu基をEt基に変えた錯体の合成を行った。

H<sub>2</sub>dhq に過剰量のトリエチルアミンを加え, 1-ブタノール (50 mL) 中で攪拌した。この懸濁溶液に H<sub>2</sub>dhq に対して1当量の  $[Rh_2(O_2CEt)_4]$  を加えて, アルゴン雰囲気下で

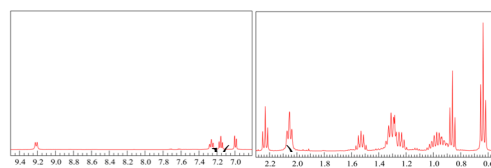


図4.  $[Rh_2(O_2CBu)_3(Hdhq)]$  の CD<sub>3</sub>OD 中での <sup>1</sup>H NMR スペクトル

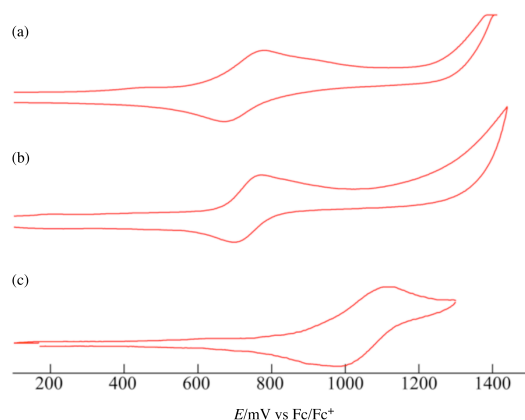


図5. (a)  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CET})_3(\text{Hdhq})]$ のアセトニトリル中、および $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CBu})_3(\text{Hdhq})]$ の(b)アセトニトリル中、および(c)ジクロロメタン中のサイクリックボルタモグラム

還流すると、溶液の色が紫色から青紫色に変化し、この溶液を乾固すると緑色固体となった。この固体をメタノール溶液として、Sephadex LH-20カラムによりゲルろ過を行い、緑色の第1バンドと黄緑色の第2バンドに分離した。 $^1\text{H}$  NMRにより、第2バンドが $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CET})_3(\text{Hdhq})]$ であることを確認した。しかし、単結晶は得ることが出来なかった。

$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_3(\text{Hdhq})]$  ( $\text{R} = \text{Et}$ および $\text{Bu}$ )のサイクリックボルタメトリーを図5に示す。 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CET})_3(\text{Hdhq})]$ と $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CBu})_3(\text{Hdhq})]$ はアセトニトリル中では1つの可逆な酸化波を示した(それぞれ $E_{1/2} = 7726 \text{ mV}$ ,  $734 \text{ mV vs Fc/Fc}^+$ )。  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CET})_3(\text{Hdhq})]$ は塩化メチレンに溶解しないが、 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CBu})_3(\text{Hdhq})]$ は溶解し、図5cのような酸化波を示した。ジクロロメタン中ではアセトニトリル中と比べて酸化電位は正側にシフトし、また、再還元波の極大がはっきりせずなだらかになっているが、これは二つの波が重なっているためと考え、 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CBu})_3(\text{Hdhq})]$ がジクロロメタン中で一部は二量化しているためと考えられる。

## (2) ビベンズイミダゾール ( $\text{H}_2\text{bbim}$ )およびそのプロトン脱離体を配位子とするハーフランタン型ロジウム複核錯体

ビベンズイミダゾール  $\text{H}_2\text{bbim}$  を 50 mL ナスフラスコに入れ、 $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$  (15 mL), 2,6-ルチジンを加え 1 時間攪拌した後、 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_4]$ を加えると深緑色溶液となり、アルゴン下にて 26 時間還流すると、赤紫色を経て抹茶色懸濁液へと変化した。遠心分離により分離した固体を 2 日間自然乾燥すると茶色固体が得られた。この固体に 0.1 M  $\text{HCl/MeOH}$ を加え、遠心分離により分離した固体を 24 時間減圧下で乾燥させると黄緑色固体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ が得られた。 $\text{H}_2\text{bbim}$ はほとんどの溶媒に対する溶解度が低いため、脱プロトン化剤として 2,6-ルチジンを用いて合成を進めた。

$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$  中での $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_4]$ と  $\text{H}_2\text{bbim}$  の反応は、赤みがかった紫色の溶液を与え、加熱すると抹茶色に変化した。この色の変化は  $\text{H}_2\text{bbim}$  がアキシアル位からエカトリアル位へ移動していることを示すと考えられる。

$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$  と  $\text{PPh}_3$  を 50 mL バイアル瓶に入れ、 $\text{MeOH}$  (10 mL)を加えて 5 分間攪拌すると濃赤色懸濁液となった。濾過により不溶物を除去し、溶液を乾固させることにより濃赤色固体を得た。この固体を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に溶解させ、濾過により不溶物を除去し、溶液を乾固させることにより濃赤色固体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を得た。

$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を 10 mL バイアル瓶中で  $\text{MeOH}$  (5 mL)に溶かし、0.1 M  $\text{KOH}$ を滴下すると、底付近が懸濁した。 $\text{MeOH}$ を加えてかき混ぜると懸濁が消え、赤色溶液を得た。この溶液を 11 時間静置すると赤色粉末 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2(\text{PPh}_3)_2]$ が析出した。

$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{MeOH}$ をバイアル瓶中で  $\text{MeOH}$ に溶解させ、0.1 M  $\text{KOH}$ を滴下すると、溶液の色が黄緑色から黄色みが強くなった。この溶液をゆっくり濃縮すると緑色溶液になった。この溶液に  $\text{H}_2\text{O}$ を加え、10 時間静置すると緑色多結晶が得られた。しかし、乾固させると茶色に変化し、結晶はもろくなった。 $\text{MeOH}$ 中では、軸位が  $\text{MeOH}$ に置換した状態で構造を保っていると考えられる。

$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{Cl}_2$ , および  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2(\text{PPh}_3)_2]$ の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを図6に示す。 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2 \cdot \text{Cl}_2]$ , および  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{Cl}_2$ における  $\text{NH}$ は、測定範囲内には観測できなかった。 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2](\text{PF}_6)_2$ では  $\text{CD}_3\text{CN}$ 中で 13.93 ppm,  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{PF}_6)_2$ では  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 中で 11.29 ppmに観測されているが、 $\text{CD}_3\text{OD}$ 中では観測されておらず、今回合成した錯体も水素結合している場合には観測されないと考えられる。

$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の構造を図7に示した。 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2(\text{PPh}_3)_2] \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の構造は2つのロジウム原子が2つのブチレートイオンによって架橋され、各ロジウム原子にジベンズイミダゾール ( $\text{H}_2\text{bbim}$ )が配位し、アキシアル位に  $\text{PPh}_3$ が配位していた。また、 $\text{H}_2\text{bbim}$ の  $\text{NH}$ は、カウンターイオンである  $\text{Cl}^-$  2つ及び結晶溶媒である水分子1つと水素結合していた。 $\text{Rh-Rh}$ の結合距離は  $2.6436(7) \text{ \AA}$ で、ランタン型ロジウム複核錯体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4\text{Cl}_2]^{2-}$  ( $2.387(1) \sim 2.399(1) \text{ \AA}$ )や、平面キレート配位子を有するハーフランタン型ロジウム複核錯体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$  ( $2.574(1) \text{ \AA}$ ,  $2.601(1) \text{ \AA}$ ),  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CMe})_2(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$  ( $2.554(1) \text{ \AA}$ ,  $2.561(2) \text{ \AA}$ ), およびランタン型ロジウム複核錯体 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CET})_4(\text{PCy}_3)_2]$  ( $2.4618(4) \text{ \AA}$ )よりも長く、

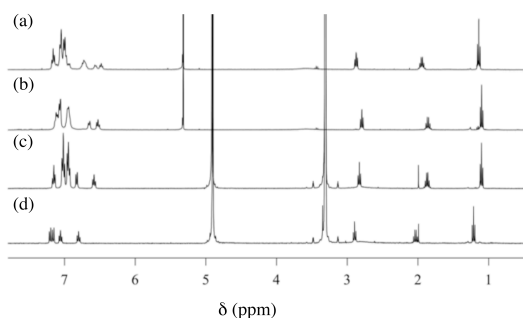


図6. (a)  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$  (溶媒  $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$  (溶媒(b)  $\text{CD}_3\text{OD}$ , (c)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), (d)  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{Hbbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$  (溶媒  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) の  $^1\text{H}$  NMR スペクトル.

$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  における  $2.6112(9) \text{ \AA}$  とほぼ同じ値である.

今回合成できたジベンゾイミダゾール錯体  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , および  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の構造と比較した各結合距離及び角度を表1にまとめた. Rh-Rh 結合距離など, それぞれ比較した結合及び角度の値は, ベンゼン環を縮小させても大きな差は見られなかった.

ジベンゾイミダゾレート錯体は2種類の結晶が得られた. 単斜晶系のものを **M**, 斜方晶系のものを **O** で表す. また, 単斜晶系の構造中には独立な2分子 **A**, **B** が存在する.  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{Hbbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$  (**M**) 中の二量体の構造を図8に示した.  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{Hbbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$  の構造は2つのロジウム原子が2つのブチレートイオンによって架橋され, 各ロジウム原子にジベンゾイミダゾレートが配位し, アクシシャル位に  $\text{PPh}_3$  が配位していた. また, 各ジベンゾイミダゾレート ( $\text{Hbbim}^-$ ) 配位子の  $\text{NH}$  は, 近隣した錯体の  $\text{Hbbim}^-$  の  $\text{N}$  に水素供与して, 4つの水素結合によって2つのロジウム複核錯体が連結されていた. Rh-Rh 結合距離は,  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{Hbbim})_2(\text{PPh}_3)_2]$  **M** ( $2.6197(5)$ ,  $2.6229(6) \text{ \AA}$ ), **OA** ( $2.6293(5)$ ,  $2.6433(5) \text{ \AA}$ ), **OB** ( $2.6321(4)$ ,  $2.6249(5) \text{ \AA}$ ) において類似している. また, ランタン型ロジウム複核錯体  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CEt})_4(\text{PCy}_3)_2]$  ( $2.4618(4) \text{ \AA}$ )<sup>45</sup> より長く,  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $2.6436(7) \text{ \AA}$ ),  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{Hbbim})_2(\text{PPh}_3)_2]$  ( $2.6372(6)$ ,  $2.6202(6) \text{ \AA}$ ) および  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CBu})_2(\text{Hbbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$  ( $2.6329(14)$ ,  $2.6176(13) \text{ \AA}$ ) とほぼ同

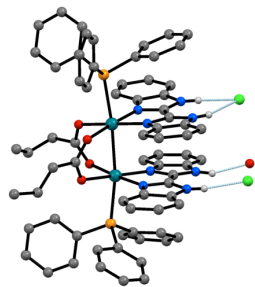


図7.  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の構造

表1.  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{L})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$  の結合距離 ( $\text{\AA}$ ) 及び角度 ( $^\circ$ ) の比較

L	Hbbim <sup>-</sup>	Hbbim <sup>-</sup>
Rh-Rh	2.6112(9)	2.6436(7)
dihedral angle <sup>a)</sup>	15.08	16.00
N-Rh-Rh-N	18.45	16.16
	18.68	16.87

a) ) Rh 及び Rh に結合する O 原子, N 原子を含む2つの面がなす角度.

じ値である.

$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{Hbbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$  ( $\text{R} = \text{Pr}, \text{Bu}$ ),  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{Hbbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$  の結合距離及び角度を表2にまとめた.  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{Hbbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$  の各 Rh-Rh の中心 **c** を結んだ線を軸とする Rh-c-c-Rh ねじれ角や N-Rh-Rh-N ねじれ角及び水素結合したジベンゾイミダゾレート環のなす二面角等は,  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{Hbbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$ ,  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CBu})_2(\text{Hbbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$  と比較して大きく, 環境が異なっている. これはキレート配位子の嵩高さ

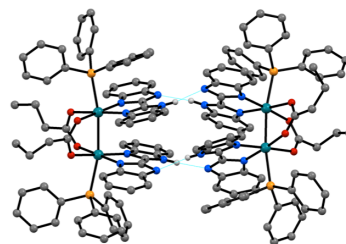


図8.  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の構造

表2. 結合距離 ( $\text{\AA}$ ) および角度 ( $^\circ$ ) の比較

$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CR})_2(\text{Hbbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$	R = Pr	R = Bu
	Rh-Rh	2.6372(6) 2.6202(6)
N...N	2.732(7) ~ 2.774(7)	2.730(1) 2.754(1)
N-H...N	163.8 ~ 167.6	166.72, 168.36
Torsion <sup>a)</sup>	28.35	25.70
bite angle <sup>b)</sup>	15.10, 15.67	15.81, 16.88
dihedral <sup>c)</sup>	35.38, 36.70	34.92
N-Rh-Rh-N	11.49 ~ 12.51	11.03 ~ 11.50

$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{Hbbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$	<b>M</b>	<b>OA</b>	<b>OB</b>
	Rh-Rh	2.6197(5) 2.6229(6)	2.6293(5) 2.6433(5)
N...N	2.792(5) ~ 2.917(5)	2.754(5) ~ 2.909(5)	2.796(5) ~ 2.877(5)
N-H...N	163.4 ~ 170.1	168.5 ~ 173.7	161.5 ~ 169.3
torsion	35.50	36.16	30.62
bite angle <sup>b)</sup>	15.55, 16.24	17.25, 18.55	14.26, 18.38
dihedral <sup>c)</sup>	40.28, 37.74	38.75, 37.20	33.10, 34.31
N-Rh-Rh-N	12.40 ~ 15.58	10.63 ~ 15.11	11.04 ~ 13.14

a) Rh-c-c-Rh, c は結合したロジウム原子間の中心. b) Rh 及び Rh に結合する O 原子, N 原子を含む2つの面がなす角度. c) 水素結合している配位子間の二面角.

による立体障害が影響していると考えられる。

$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{Hbbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$  の水素結合距離は 2.754(5)~2.877(5) Å である。各ロジウム複核ユニット上の二つの Hbbim<sup>-</sup> 配位子間の二面角は、約 14~18° である。これらの角度は異なる二核ロジウムユニットのピイミダゾレート配位子間の同一平面内の自己相補的な水素結合を妨害する。 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{Hbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$ ,  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CBu})_2(\text{Hbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$  と比較して、それぞれの値に大きな差は見られなかった。

$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$  および  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{Hbbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$  のサイクリックボルタモグラムを  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CBu})_2(\text{H}_2\text{bim})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{PF}_6)_2$ , および  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CBu})_2(\text{Hbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$  と共に図 9 に示す。

$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$  では、2 組の可逆的な酸化波及び一組の準可逆的な酸化波が観測された。第一酸化波の電位  $E_{1/2}^1 = 0.210 \text{ V}$  は、 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CBu})_2(\text{H}_2\text{bim})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{PF}_6)_2$  ( $E_{1/2}^1 = 0.208 \text{ V}$ ) とほぼ同じ値であり、キレート配位子の変化による影響はほぼ見られなかった。

$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{Hbbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$  では、一組の連続した可逆的な酸化波、一組の準可逆的な酸化波及び一つの非可逆的な酸化波が観測された。連続した可逆的な酸化波  $E_{1/2} = -0.280 \text{ V}$  と  $-0.133 \text{ V}$  は、それぞれ  $\text{Rh}_2^{4+}\text{Rh}_2^{4+}/\text{Rh}_2^{4+}\text{Rh}_2^{5+}$  と  $\text{Rh}_2^{4+}\text{Rh}_2^{5+}/\text{Rh}_2^{5+}\text{Rh}_2^{5+}$  に割り当てられる。 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CBu})_2(\text{Hbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$  および  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{Hbbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$  の均化平衡((1)式)の平衡定数  $K_c$  ((2)式)の値は(3)式より算出した。計算結果はそれぞれ  $K_c = 223$  ( $\Delta E_{1/2} = 139 \text{ mV}$ ),  $K_c = 305$  ( $\Delta E_{1/2} = 148 \text{ mV}$ ) であり、 $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{Hbbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$  は  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CBu})_2(\text{Hbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$  に比べてわずかに混合原子価状態が安定であることを示している。

以上より、立体的に嵩高い置換基をもち平面になりにくい構造の二量体においても同程度の安定性で混合原子価状態が発現することが明らかになった。この研究結果より、安定な混合原子価状態の錯体を合成、単離し

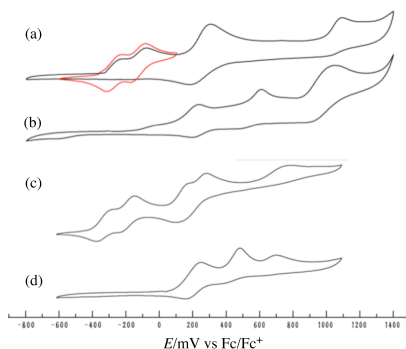
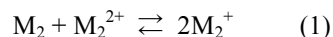


図 9. (a)  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{Hbbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$ , (b)  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CPr})_2(\text{H}_2\text{bbim})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{Cl}_2$ , (c)  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CBu})_2(\text{Hbim})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$ , および (d)  $[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CBu})_2(\text{H}_2\text{bim})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{PF}_6)_2$  のジクロロメタン中でのサイクリックボルタモグラム

その構造を明らかにすることが必要であることがさらに強まった。



$$K_c = \frac{[\text{M}_2^+]^2}{[\text{M}_2][\text{M}_2^{2+}]} \quad (2)$$

$$K_c = \exp(\Delta E_{1/2}/25.69\text{mV}) \quad (3)$$

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Jin-Long; Matsuda, Y.; Uemura, K.; Ebihara, M. Mixed Valency in Quadruple Hydrogen-Bonded Dimers of Bis(biimidazolone)dirhodium Complexes. *Inorg. Chem.*, 54, 2331-2338, 2015. (査読有り)
- ② Jin-Long; Uemura, K.; Ebihara, M. Assembled structures of tetrakis(biimidazole)-dirhodium complexes hydrogen-bonded with common inorganic anions, *Acta Crystallogr.*, B70, 1006-1019, 2014.
- ③ Jin-Long; Ebihara, M. Crystal structure of dichlorido[2-(1*H*-imidazol-2-yl- $\kappa$ N3)imidazolato- $\kappa$ N]bis(tri-*n*-butylphosphane- $\kappa$ P)rhodium(III), *Acta Crystallogr.*, E70, 362-364, 2014.

[学会発表] (計 4 件)

- ① 近藤匡, 植村一広, 海老原昌弘 2つのカルボン酸イオンを介して二量化した水素結合により二量化したピイミダゾール配位ロジウム複核錯体の溶液内挙動 第47回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 平成28年11月5日, 豊橋
- ② 井村俊介, 植村一広, 海老原昌弘 二重水素点を有する配位子をもつランタン型複核錯体の合成 錯体化学会第65回討論会, 平成27年9月22日, 奈良
- ③ 佐藤友香, 植村一広, 海老原昌弘 四重水素結合したピベンズイミダゾレートロジウム複核錯体二量体 錯体化学会第65回討論会, 平成27年9月22日, 奈良
- ④ 金龍, 植村一広, 海老原昌弘 カウンターイオンを介した水素結合により二量化したピイミダゾール配位ロジウム複核錯体の合成と性質 錯体化学会第64回討論会, 平成26年9月18日, 東京

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

海老原 昌弘 (EBIHARA MASAHIRO)  
岐阜大学・工学部・教授  
研究者番号: 80201961

### (2) 研究協力者

金龍 (Jin-Long)  
岐阜大学大学院・工学研究科・博士課程  
井村 俊介 (IMURA SYUNSUKE)  
岐阜大学大学院・工学研究科・修士課程  
近藤 匡 (KONDO MASASHI)  
岐阜大学大学院・工学研究科・修士課程  
佐藤 友香 (SATO YUKA)  
岐阜大学大学院・工学研究科・修士課程  
鹿野 智之 (SHIKANO TOMOYUKI)  
岐阜大学大学院・工学研究科・修士課程