T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ロジウムを有するサンドイッチ型有機金属複核錯体の合成と構造に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	井上伊織
Author(English)	Iori Inoue
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第310号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:村橋 哲郎,田中 健,川口 博之,中島 裕美子,髙尾 俊郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第310号, Conferred date:2025/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（工学）
学生氏名： Student's Name	井上伊織		審査員主査： Chief Examiner	村橋哲郎	

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

本博士論文は、π 共役系不飽和炭化水素類が架橋配位子として利用できる可能性に着眼し、Rh を有するサンドイッチ型有機金属複核錯体を創製し、その構造を明らかにすることを目指した研究の成果をまとめたものである。

2 つの π 共役系不飽和炭化水素配位子によって 2 個の金属原子を挟み込んだ複核サンドイッチ錯体は、特異な動的挙動やレドックス性質などを示す可能性があり、興味が持たれている。しかしながら、2 つの π 共役系不飽和炭化水素配位子間に複数の金属原子を導入する合成手法は十分に開発されていない。10 族遷移金属を有する複核サンドイッチ錯体の開発は進められている一方で、10 族以外の金属を有する複核サンドイッチ錯体を様々な π 共役系不飽和炭化水素配位子に展開することはできていなかった。本研究では、π 共役系不飽和炭化水素類が 9 族遷移金属の Rh に対する架橋配位子として利用できる可能性に着眼し、Rh を有する複核サンドイッチ錯体を創製し、その構造を明らかにすることを目的に研究を行った。また、Rh 単核サンドイッチ錯体に対して他金属種を導入する手法を用いることにより、異種金属混合サンドイッチ錯体が生成できる可能性があると考え、研究を行った。さらに、π 共役系不飽和炭化水素配位子がジトピック配位子としてはたらく可能性に着眼し、合成した Rh 複核サンドイッチ錯体の金属原子移動挙動を解明した。

第 1 章では、単核サンドイッチ錯体、複核サンドイッチ錯体、3 核以上のサンドイッチ錯体の背景について述べた。

第 2 章では、Rh を有するサンドイッチ型異種金属混合複核錯体を創製し、その構造を明らかにすることを目的に研究を行った。金属に対して、逆供与相互作用がはたらく π 共役系不飽和炭化水素配位子により形成されるサンドイッチ構造内では、低原子価金属種同士のカップリングが進行する可能性があると考え、研究を行った。RhPd サンドイッチ錯体及び RhPt サンドイッチ錯体の単離及び構造決定に成功し、環状不飽和炭化水素のサンドイッチ型構造内では、Rh^{I} 種と M^{0} (M = Pd, Pt)種の d^{8}–d^{10} の組み合わせで結合形成されることを明らかにした。DFT 計算による分子軌道解析を行うことで、dσ結合が形成されていることを明らかにした。この成果は、環状不飽和炭化水素の逆供与相互作用を利用することで、レドックス縮合を用いずに、低原子価異種金属種をカップリングさせることができることを示すものであり、様々な低原子価金属種にも適応可能な手法になることが期待される。

第 3 章では、π 共役系不飽和炭化水素類を配位子に有する Rh 複核サンドイッチ錯体の金属原子移動を解明するために系統的な研究を行った。1,6-ジフェニル-1,3,5-ヘキサトリエン配位子を有する Rh 複核サンドイッチ錯体は、アセトニトリル配位子を受容することで、2 つの Rh 原子がアリール部位からオレフィン部位に移動して金属集合挙動を示すことが判明した。さらに、アセトニトリル付加錯体を減圧乾燥すると、アセトニトリル配位子が解離して元の錯体に戻ることを明らかにし、配位子の会合と解離に伴い、金属原子が集合離散することを解明した。アセトニトリルの会合前後の錯体を単離し、X 線構造解析による構造決定に成功した。また、1,2-bis(4-phenyl-1,3-butadienyl)benzene 配位子を有する Rh 複核サンドイッチ錯体は、ハライド配位子を受容し、金属原子移動反応が進行することが明らかになった。ハライド付加前後の錯体の構造を X 線構造解析により解明し、ハライド配位子の配位を伴う金属原子移動により、2 つの Rh 原子同士が接近することが明らかになった。これまで報告されてきた複核サンドイッチ錯体の金属原子移動挙動は、光照射、加熱、酸化還元によって引き起こされる例に限られていたが、本研究によって、アセトニトリル配位子やハライド配位子の会合と解離によっても複核サンドイッチ錯体の金属原子移動挙動が誘起されることが明らかになった。

第 4 章では、本研究の成果をまとめた。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（工学）
学生氏名： Student's Name	井上伊織		審査員主査： Chief Examiner	村橋哲郎	

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

This thesis studied the synthesis and structures of dinuclear sandwich complexes containing rhodium. Dinuclear and multinuclear sandwich complexes bearing pπ-conjugated unsaturated hydrocarbon ligands have been developed using group 10 metals. These sandwich complexes exhibit unique properties, including dynamic behavior involving the formation and cleavage of metal-metal bonds. However, synthetic methods for incorporating multiple metal atoms between two π-conjugated unsaturated hydrocarbon ligands remain underdeveloped. This study explored the use of π-conjugated unsaturated hydrocarbons as bridging ligands to rhodium, aiming to develop the chemistry of dinuclear sandwich complexes containing rhodium.

In chapter 1, I describe the background and the purpose of this work.

In chapter 2, I explore the synthesis of heterometallic dinuclear sandwich complexes containing rhodium. It was demonstrated that a sandwich framework of π-conjugated unsaturated hydrocarbon ligands provides a unique coordination environment, facilitating the unusual coupling of d^8 Rh(I) and d^{10} M(0) (M = Pd, Pt). Molecular orbital analysis revealed that the electron-accepting ability of the sandwich framework through back-donating interaction promotes the formation of a dσ-type Rh−M bond.

In Chapter 3, I explore metal translocation in dinuclear sandwich complexes containing rhodium.

It was demonstrated that reversible metal translocation can be coupled with ligand binding and release in these complexes containing rhodium. Two rhodium atoms undergo assembly and disassembly via reversible migration between the arene and olefin sites in response to ligand association and dissociation. The assembled and disassembled states were characterized by X-ray structure analysis.

In chapter 4, I summarize the results of this work.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東京科学大学リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).