OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	Calorimetric study of metal complexes showing the change in electronic state and structural disorder
Author(s)	池内, 賢朗
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45608
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

氏　　　　　名	池(いけ)　内(うち)　賢(さと)　朗(あき)
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学　位　記　番　号	第　１９２０５　号
学 位 授 与 年 月 日	平成 17 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第４条第１項該当 理学研究科化学専攻
学　位　論　文　名	Calorimetric study of metal complexes showing the change in electronic state and structural disorder **（電子状態と構造の乱れの変化を示す金属錯体の熱的研究）**
論 文 審 査 委 員	（主査） 教　授　稲葉　　章 （副査） 教　授　山口　　兆　　教　授　小林　　光　　教　授　齋藤　一弥

論 文 内 容 の 要 旨

金属錯体では、d 電子や f 電子の磁性や伝導性に関する電子状態と分子の構造の乱れは興味が異なるため別々に取り扱われてきた。しかし本論文では、電子状態の変化と構造の乱れの変化が起きる錯体では、構造の乱れを引き起こす分子が電子状態に影響を与える可能性があることに注目した。そこで、擬一次元ハロゲン架橋複核金属錯体（MMX 錯体）$M_2(RCS_2)_4I$（M：Pt, Ni, R：alkyl chain）と Cs_2(18-crown-6)$_3$[Ni(dmit)$_2$]$_2$ について熱容量測定を行った。

MMX 錯体では、金属－金属－ハロゲンの一次元鎖の電子状態の変化とジチオ配位子（RCS_2）の乱れの変化による相転移が起きる。ハバードモデルのパラメーターの１つである電子間反発が強いニッケルイオンを持つ $Ni_2(RCS_2)_4I$（R：Et, *n*-Pr）では、一次元反強磁性から反磁性への変化に対応する熱異常の大きさは典型的なスピン－パイエルス転移で説明できた。これは、ニッケル錯体では反磁性への変化は配位子の運動の影響をほとんど受けないことを示している。一方、電子間反発が弱い白金イオンを持つ錯体については、$Pt_2(EtCS_2)_4I$ では、金属－絶縁体転移は単独で起きる。アルキル基が長くなると配位子の自由度が大きくなり、配位子の乱れの変化と反磁性状態への変化は、Pt_2(*n*-$PrCS_2$)$_4$I では徐々に同時に起き、Pt_2(*n*-$BuCS_2$)$_4$I と Pt_2(*n*-$BuCS_2$)$_4$I では一次相転移で一緒に起きる。一方、Pt_2(*n*-$HexCS_2$)$_4$I では、配位子は激しく乱れ、磁化率の大きさが短いアルキル基を持つ錯体と異なる。これらから、白金錯体では電子状態は配位子の影響を強く受けることがわかった。

また、Cs_2(18-crown-6)$_3$[Ni(dmit)$_2$]$_2$ では、Ni(dmit)$_2$ イオンの電子状態の変化と 18-crown-6 分子の乱れの変化が同時に起きる。熱異常の形は一次元鎖を形成している 18-crown-6 分子が協同運動していることを考慮した一次元 Ising モデルによって説明できた。別の一次元鎖内でダイマーを形成している Ni(dmit)$_2$ イオンの磁気相互作用が、18-crown-6 分子が乱れている場合と乱れていない場合で違うと仮定すると、Ni(dmit)$_2$ イオンの磁化率の大きさも同じモデルを用いて説明できた。これは、金属イオンと直接配位していない 18-crown-6 分子の運動が間接的に Ni(dmit)$_2$ イオンの磁気相互作用に影響を与えることを表している。

MMX 錯体では、電子間反発の弱いイオンを持つ錯体では一次元鎖の電子状態のモデルに配位子の乱れの寄与の必要性を提案した。Cs_2(18-crown-6)$_3$[Ni(dmit)$_2$]$_2$ では、分子の協同性をパラメータとして電気的性質および磁気的性質をコントロールできる可能性を示唆した。これらの錯体では、既存の電子状態のモデルでは無視されている分子が電

子状態に重要な影響を与えることを示した。

論文審査の結果の要旨

金属錯体の電子状態を対象とした研究の多くは、中心金属イオンのd電子やf電子にのみ注目したものであり、配位子やカウンターイオンの運動や結晶構造の乱れを考慮に入れた研究はほとんどない。本論文で取り上げている錯体はいずれも、中心金属以外のこのような状況が電子状態に少なからず影響を与えていると考えられるもので、これらについて熱測定を行うことにより乱れをエントロピーとして定量化し、構造解析や電気・磁気測定により得られた結果と併せて総合的な解釈を試みた系統的な研究と位置づけることができる。相転移をプローブとしながら、電子状態と構造の乱れの相関を詳細に検討するという視点は独創的なものである。

具体的には、アルキル基を配位子にもつ一連のMMX錯体（金属－金属－ハロゲンの一次元鎖をもつ擬一次元ハロゲン架橋複核金属錯体）を対象として、中心金属（Pt, Ni）とアルキル基の長さの異なる配位子からなる錯体について系統的な研究を行い、電子状態変化と構造の乱れが相転移をどう担っているかが解明されている。とりわけ、金属イオンの電子間反発の強いNi錯体では配位子の乱れの影響をほとんど受けないのに対して、電子間反発の弱いPt錯体では配位子の影響を強く受けることが示された。

また、錯体中のカウンターイオンの乱れと電子状態が関連している別の例として、$Cs_2(18\text{-crown-}6)_3[Ni(dmit)_2]_2$錯体を取り上げ、相転移の協同性を定量的に解析することにも成功している。このように配位子やカウンターイオンの乱れをうまく利用すれば、金属錯体の電子状態を積極的に制御できる可能性があることも指摘し、新物質創成や機能制御など応用面への展開にも道を開いた。

以上の研究は、博士論文として十分価値の認められるものである。