

氏名(本籍)	木村憲喜 (和歌山県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第1,856号
学位授与年月日	平成10年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	化学研究科
学位論文題目	Valence Structures and Electron Spin Dynamics in Halogen-Bridged One-Dimensional Metal Complexes Studied by Magnetic Resonances (磁気共鳴法を用いたハロゲン架橋一次元錯体の原子価構造と電子スピンドイナミックスの研究)
主査	筑波大学教授 理学博士 池田龍一
副査	筑波大学教授 理学博士 菊池修
副査	筑波大学教授 理学博士 岡本健一
副査	筑波大学教授 理学博士 河原拓治

論文の内容の要旨

本論文においては、ハロゲン架橋一次元混合原子価錯体の一次元鎖上に微量に生成する3価常磁性金属サイトがキック型のスピンソリトンを形成して一次元拡散運動することをESR, NMRの測定によって明らかにするとともに、固体高分解能NMRの手法を用いて、新しい型の一次元錯体結晶中における金属の原子価状態を決定している。

ハロゲン架橋一次元混合原子価錯体 $[M^{II}(en)_2][M^{IV}X_2(en)_2](ClO_4)_4$ (M:Pt, Pd; en=エチレンジアミン; X:ハロゲン) は2価と4価の金属が交互に並んだ一次元鎖のエネルギー基底状態が二重縮重した構造を持ち、トランスポリアセチレンと同じ機構でソリトンが生成しうることが理論的に予測されてきた。この一次元鎖上に常磁性の3価 (M^{III}) が入ることによって位相のズレが生じてキック型のスピンソリトンが生ずれば、それを検出する手段として磁気共鳴法が適用できる。本研究においては、一次元錯体 $[M(en)_2][MX_2(en)_2](ClO_4)_4$ (M:Pt, Pd; X:Cl, Br) の電子スピンの動的状態を明らかにすると同時に、電子基底状態に縮重のない異種金属から成る錯体 $[Pd^{II}(en)_2][Pt^{IV}X_2(en)_2](ClO_4)_4$ (X:Cl, Br) の測定結果と比較することにより、ソリトン生成条件の検討を目的にしている。また、最近新たに合成された金属-金属結合を有するハロゲン架橋錯体 $(NH_4)_4[Pt_2X(P_2O_5H_2)_4]$ (X=Cl, Br, I)、および $Ni_2(CH_3CS_2)_4I$ の金属原子価状態を決定する目的で ^{13}C , ^{31}P 固体高分解能NMR測定を試みている。

著者は、ESR測定によって常磁性種の存在を確認した $[M(en)_2][MX_2(en)_2](ClO_4)_4$ の 1H NMR緩和時間の温度及び共鳴周波数依存性の測定結果をDevreux理論を用いて解析し、電子スピンの鎖上を非局在化して高速で拡散運動していることを明らかにした。さらに、電子基底状態に縮重のない $[Pd^{II}(en)_2][Pt^{IV}X_2(en)_2](ClO_4)_4$ において、常磁性種の濃度が1桁以上小さくなることを確認することによって、同種金属錯体中で観測された常磁性スピンの担体が中性ソリトンであることを明白に示すことに成功している。得られた結果はトランスポリアセチレンの報告値と比較され中性ソリトンとして妥当な特性を有することを確認している。

著者はこのほか、固体高分解能NMR法を用いて、新規のハロゲン架橋錯体 $(NH_4)_4[Pt_2X(P_2O_5H_2)_4]$ (X=Cl, Br, I) の ^{31}P のスペクトル、 $Ni_2(CH_3CS_2)_4I$ の ^{13}C スペクトルを測定して、金属の原子価状態を明らかにする試みを行い、

これまで例のない新しい原子価構造 $X-Pt^{II}-Pt^{II}-X-Pt^{III}-X-$ と $-X-Ni^{2.5}-Ni^{2.5}-X-$ が実現していることを示した。

審 査 の 結 果 の 要 旨

孤立した一次元系であるハロゲン架橋混合原子価錯体においてキルク型のソリトンが形成されることは理論的に予想され、高エネルギーの光学的励起によって確認されているが、室温以下の熱励起によって生成し、かつ、一次元鎖上を非局在して高速で長距離拡散することを実験的に明らかに示した業績は高く評価され、金属錯体の一次元導体の新分野を開く研究として大きな意味があると判断される。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。