

氏 名 初 井 宇 記

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第383号

学位授与の日付 平成11年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 ニッケル錯体の内殻X線吸収分光

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 薬師 久彌  
教 授 小杉 信博  
助 教 授 森田 紀夫  
助 教 授 米満 賢治  
助 教 授 辛 埴（東京大学）

## 論文内容の要旨

遷移金属化合物は多様な物性を示す。その多くで d 対称性を持つ電子が重要な役割を果たしている。従って、主に d 対称性をもつ空軌道への遷移である金属 2p 吸収から物性を理解する上で有用な情報が得られると期待される。実際、酸化物等の研究では有力な手法となっている。しかし、分子性伝導体、金属酵素、触媒など化学的に興味深い遷移金属錯体への応用はほとんどなされていない。彼は、応用研究が盛んでないのは、金属 2p 吸収の理解が不十分なためであるとの立場から、Ni 錯体に注目して系統的に実験・理論の両面から Ni 2p 吸収を調べた。

平面錯イオン  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  を含む化合物の Ni 2p 吸収には強いサテライトバンドが観測されることを見いだした。これまで、このようなサテライトバンドは多電子遷移なのか金属 2p 内殻から配位子  $\pi^*$  軌道への電荷移動 (Metal-to-Ligand Charge Transfer MLCT) 遷移なのか明らかでなかった。そこで励起状態の対称性を決定するために平面錯イオン  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  を含む単結晶試料を調製し、直線偏光吸収スペクトルを測定した。また Ni 2p 励起状態の ab initio 分子軌道計算をおこなった。その結果このサテライトバンドが多電子遷移ではなく MLCT 遷移であることを初めて明確に示した。

MLCT 遷移を系統的に調べるために、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  錯イオンと同じ低スピン Ni(II) 錯体であるグリオキシム錯体、maleonitriledithiolate (mnt) 錯体について、直線偏光吸収スペクトルを測定した。その結果、これらの系すべてに共通して、MLCT 吸収が観測されていることを示し、MLCT 吸収が内殻励起で一般的な現象であることが明らかになった。また金属 2p 吸収の場合、MLCT 吸収の強度が金属から配位子空軌道への逆供与の強さに対応することを明らかにした。

3d 遷移金属錯体の金属 1s 吸収はこれまで多くのスペクトルの蓄積があるが、電子構造の情報を引き出せていない例が非常に多い。そこで上記の試料について直線偏光 Ni 1s 吸収を測定するとともに、Ni 1s 励起状態の ab initio 分子軌道計算をおこなった。その結果、Ni 4p\* 軌道と配位子  $\pi^*$  軌道の結合性の線形結合で記述できる空軌道への遷移がイオン化しきい値より低エネルギー側に強く観測されることを明らかにした。本研究は配位子  $\pi^*$  軌道を考慮した解釈が必須であることを示し、これまでの配位子  $\pi^*$  軌道を考慮していない研究に警鐘を鳴らすものである。

この研究によって配位子  $\pi^*$  軌道をもつ系においても内殻吸収が解釈できる可能性が開けた。そこで物性研究への新たな応用が期待される。彼は具体的に 2 つの応用例を示した。

一つは  $[\text{Ni}(\text{III})(\text{mnt})_2]^{1-}$  の電子構造研究である。 $[\text{Ni}(\text{III})(\text{mnt})_2]^{1-}$  は形式 3 価の Ni 原子を持つが、実際の価数は 2 と 3 の間であると信じられている。Ni と配位子に非局在化した SOMO (singly occupied orbital) を持つと言い換えることもできる。しかし価数の決定に有効な光電子分光によっても結論はでていない。本研究では配位子に含まれる硫黄原子の偏光 S 1s 吸収と直線偏光 Ni 1s、2p 吸収に観測される SOMO への遷移を帰属し、SOMO の対称性、非局在化の程度を明らかにした。

もう一つの例は Ni-Ni 結合を持つ混合原子価錯体 (Ni 形式 1.5 価),  $[\text{Ni}_2(\text{napy})_4\text{Br}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  である。この錯体の直線偏光 Ni 2p 吸収を測定した。Ni-Ni 結合は他の金属-金属間結合とは異なり、理解が進んでいない。Ni の 3d 軌道は  $\text{Ni}_2$  では、 $d\sigma$ 、

$d\pi$ 、 $d\delta$ 、 $d\delta^*$ 、 $d\pi^*$ 、 $d\sigma^*$ 軌道を形成するが、Ni 2p 吸収から、 $d\delta^*$ 軌道と  $d\sigma^*$ 軌道にホールが、2:1で存在することを明らかにした。これは電子配置が  $(d\sigma)^2(d\pi)^4(d\delta)^4(d\delta^*)^2(d\pi^*)^4(d\sigma^*)^1$  と定性的に記述できることを示しており、この系の Ni-Ni 結合の本質を明らかにした。

## 論文の審査結果の要旨

遷移金属化合物の多様な物性には、3d 電子が重要な役割を果たしている。従って、d 軌道成分をもつ空軌道への遷移からなる金属 2p 吸収スペクトルは、物性を理解する上で、有用な情報を含んでいる。初井君は、実験の困難さと理論的解釈の遅れから、分子性伝導体、金属酵素、触媒など化学的に興味深い遷移金属錯体への応用がほとんどないことに気付き、ニッケル錯体に的を絞って系統的に研究し、その成果を博士論文にまとめた。論文は、審査制度の確立した英文の学術雑誌に掲載された4編（印刷中のものを含めると6編）の原著論文の内容を含めて構成されている。

Ni 2p 内殻吸収では、平面錯イオン $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ を含む化合物に強いサテライトバンドが観測されることを見だし、サテライトバンドの原因を探るために単結晶試料に対し、直線偏光吸収スペクトルを測定した。その結果、面外と面内の対称性を持つ配位子 $\pi^*$ 軌道への電荷移動遷移（金属内殻から配位子への MLCT 遷移）であることがわかり、分子軌道計算でも確かめられた。さらに、グリオキシム系ニッケル錯体やジチオレン系ニッケル錯体についての同様の実験から、MLCT 遷移が一般的な現象であることを明らかにし、その強度から $\pi$  逆供与の強さが評価できることを初めて示した。

以上の基礎に基づき、未知の系について応用研究を行った。その一つは $[\text{Ni}(\text{III})(\text{mnt})_2]^{1-}$  錯イオンである。Ni 原子は、低スピン 2 価の状態に比べて、ホールを一つ持つことになるが、そのホールの分布（Ni の価数は 2 と 3 の間）について、光電子分光では確定的な結論は出ていない。初井君は、偏光内殻吸収分光から明確にホールの分布が評価できることを示し、有機固体の伝導機構を考える上で、重要な知見を与えた。また、Ni-Ni 結合を持つ混合原子価錯体(Ni 形式 1.5 価)に対して、 $d\sigma^*$ 軌道と縮重した $d\delta^*$ 軌道（ $d\delta^*$ 軌道の方がエネルギー的に低い）にホールが 1:2 で存在することを初めて明らかにした。

初井君は、大気中での実験が可能な Ni 1s 励起についても、リモート制御が可能な自作ゴニオメーターを使って、精密な単結晶偏光吸収スペクトルを測定した。その結果、Ni 4p<sup>\*</sup> 軌道と配位子 $\pi^*$ 軌道の混成によるピーク分裂を見いだした。分裂ピークの強度比から混成の程度が評価できる。このことは、可視吸収を理解する上でも重要な結果である。

以上のように、提出された論文の内容を慎重に審査した結果、初井君はニッケル錯体を例にして、遷移金属錯体の電子構造の研究における内殻吸収分光の有効性とその解析法を明確かつ論理的に記述しており、博士（理学）の学位論文として十分に値するものであると審査委員全員が結論した。

また、約 2 時間、口述試験を実施した。論文の説明及び質疑応答の中で、博士論文に関する専門分野ならびに基礎知識に関する質問を行った。初井君は、遷移金属化合物の内殻吸収分光の現状をよく把握して研究しており、有機固体物性、強相関係固体物性、化学結合論などの関連分野についての基礎もしっかり理解していることから、博士の学位を取るのに十分な学力を有していると判断した。投稿論文の英語力や英文要旨から、外国語の語学力も十分であると判断した。

公開発表会による最終審査にも合格した。