学位論文要約

Chirality and Magnetism in Metal Organic Frameworks $[Mn^{II}(L)]_x[M^{III}(CN)_6]_y \cdot nH_2O$ M = Cr or Mn, L = aspartate, aminoalanine, serine or 1,2-diaminopropane

(配位重合体[$Mn^{II}(L)$] $_x[M^{III}(CN)_6]_y \cdot nH_2O$ におけるキラリティーと磁性

M = Cr or Mn, L = aspartate, aminoalanine, serine or 1,2-diaminopropane)

李 理 (Li Li)

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hiroshima University

Chapter I

Introduction	1
I-1. MAGNETS AND MAGNETISM ······	2
I-2. MOLECULAR MAGNETS ·····	4
I-2.1. Prussian Blue Analogs (PBA)·····	5
I-2.2. Organic Ligand Modified PBA ······	6
I-3. MULTIFUNCTIONAL MOLECULAR MAGNETS	7
I-4. CHIRAL MAGNETS ·····	8
I-4.1. Special Properties of Chiral Magnets · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	9
I-5. CHIRAL MOLECULAR MAGNETS	
I-6. THIS WORK ·····	11
REFERENCES	14
Chapter II	
Experimental Section ·····	19
II-1. SYNTHESIS OF RAW MATERIALS	20
II-1.1. Synthesis of K ₃ [Cr(CN ₆)]······	20
II-1.2. Synthesis of K ₃ [Mn(CN ₆)] ·······	21
II-1.3. Synthesis of S-pn·2HCl······	21
II-2. SYNTHESIS OF COMPOUNDS ······	22
II-3. APPARATUS OF EXPERIMENT ······	22
II-3.1. Elemental Analyses ·····	22
II-3.2. Infrared Spectroscopy (IR) ······	22

II-3.3. Thermogravimetric Analyses (TGA)	23
II-3.4. X-ray Diffraction (XRD)	23
II-3.4.1. Powder X-ray Diffraction (PXRD)	23
II-3.4.2. Single Crystal X-ray Diffraction (SXRD)	23
II-3.5. Magnetic Measurements · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
II-3.6. Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy (EPR) ······	24
Chapter III	
Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of a Chiral	
$Cyanide-Bridged\ Bimetallic\ Framework\ K_3[Mn^{II}(\emph{L}-asp)]_6[Cr^{III}(CN_6)]\cdot 2H_2O\cdots$	25
III-1. ABSTRACT ······	26
III-2. INTRODUCTION ·····	26
III-3. EXPERIMENTAL SECTION······	29
III-4. RESULTS AND DISCUSSION ······	31
III-4.1. Crystal Structure ·····	31
III-4.2. Thermal Property ·····	39
III-4.3. Infrared Spectroscopy ······	40
III-4.4. Magnetic Properties ·····	41
III-5. CONCLUSION ······	46
REFERENCES	48
Chapter IV	
Progressive Transformation between Two Magnetic Ground States for	
One Crystal Structure of a Chiral Molecular Magnet	52
IV-1. ABSTRACT ······	53
IV-2. INTRODUCTION ·····	54
IV-3. EXPERIMENTAL SECTION	56
IV-3.1. General Information ·····	56
IV-3.2. Physical Measurements ······	57
IV-4. RESULTS AND DISCUSSION	58
IV-4.1. Syntheses·····	58
IV-4.2. Crystal Structures · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	59
IV-4.2.1. Framework Structure	66
IV-4.2.2. Geometry of the $Mn^{III}(CN)_6^{3-}$	66
IV-4.2.3. Dehydration and Rehydration Effects · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	68

IV-4.3. Magnetic Properties ·····	77
IV-4.3.1. Spin Glass ·····	78
IV-4.3.2. Ferrimagnet · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	82
IV-4.3.3. Intermediates ·····	84
IV-4.3.4. Pressure Effects ·····	87
IV-4.3.5. Dehydration Effects · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	89
IV-4.3.6. Magnetic Properties of L2······	93
IV-4.4. Structure-Magnetic Properties Relationship	94
IV-5. CONCLUSION······	99
REFERENCES	100
Chapter V	
A Dimensional Reversible Cyanide-Bridged Chiral Magnet	
Upon Dehydaration/Rehydration and the Associated Magnetism	
V-1. ABSTRACT ·····	
V-2. INTRODUCTION ·····	
V-3. EXPERIMENTAL SECTION ······	
V-4. RESULTS AND DISCUSSIONS ·····	
V-4.1. Thermogravimetric Analysis · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
V-4.2. Infrared Spectroscopy ······	111
V-4.3. Powder X-ray Diffraction·····	
V-4.4. Crystal Structures · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	113
V-4.5. Crystal Structure of 1 <i>S</i> ·2H ₂ O······	116
V-4.6. Crystal Structure of 1 <i>S</i> ······	121
V-4.7. Reversible Single-Crystal to Single-Crystal Phase Transition · · · ·	123
V-4.8. Magnetic Properties ·····	124
V-5. CONCLUSION·····	129
REFERENCES	130
Chapter VI	
Modulated Structure and Magnetic Properties of a Chiral Cyanide-Br	ridged
Bimetallic Framework Mn_Cr(CN)6_L-ser ·····	133
VI-1. ABSTRACT ·····	134
VI-2. INTRODUCTION ······	134
VI-3. EXPERIMENTAL SECTION	135
VI-4. RESULTS AND DISCUSSIONS······	136

VI-4.1. Crystal Structure and Approximated Molecular Formula136	
VI-4.2. Crystal Structural Phase Transition · · · · 139	
VI-4.3. Magnetic Properties · · · · · · 142	
VI-4.3.1. Magnetic Measurements on Powder Sample · · · · · · · · · · · · · · · · 142	
VI-4.3.2. Magnetic Measurements on Single Crystal······144	
VI-4.3.3. Magnetic Properties Associated with Phase Transition · · · · · · 145	
VI-5. CONCLUSION · · · · · 146	
REFERENCES ······147	
Chapter VII	
Concluding Remark	
Acknowledgement	