

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	李 理
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 ①・② 項該当		
論文題目			
<p>Chirality and Magnetism in Metal Organic Frameworks $[Mn^{II}(L)]_x[M^{III}(CN)_6]_y \cdot nH_2O$</p> <p>M = Cr or Mn, L = aspartate, aminoalanine, serine or 1,2-diaminopropane</p> <p>(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</p> <p>M = Cr or Mn, L = aspartate, aminoalanine, serine or 1,2-diaminopropane)</p>			
論文審査担当者			
主 査	教 授	井上 克也	
審査委員	教 授	水田 勉	
審査委員	教 授	中島 覚 (自然科学研究支援センター)	
審査委員	教 授	Dominique Luneau (Université Claude Bernard Lyon-1)	
〔論文審査の要旨〕			
<p>キラル磁性体は最近注目され、物性分野で活発に研究が始まっている。現在キラル磁性体は金属間化合物、無機化合物、分子性化合物などで報告されている。これらの物質では、それぞれ長所と短所があり研究目的によって作り分けられている。本論文はこれらのキラル磁性体のうち分子性キラル磁性体に関する合成と構造、磁性の研究である。分子性キラル磁性体は、構造の多様性と構造設計性、キラリティー制御、ラセミ体の合成が可能という点が有利な点である。</p> <p>本博士論文では $[Mn^{II}(L)]_x[M^{III}(CN)_6]_y \cdot nH_2O$, M = Cr or Mn, L = aspartate, aminoalanine, serine or 1,2-diaminopropane の合成と構造、物性に関する研究について 7 章にわたって述べられている。</p> <p>本論文で合成されたキラル分子磁性体はシアノ架橋型錯体をベースにキラルな配位子を導入することで結晶全体を不斉誘導する方法を用い、構造的にキラルな磁性体を成長させている。得られたキラル磁性体について構造解析、磁性を詳細に検討することにより、磁気構造の推定を行っている。本論文では主に以下の二つの視点で、新規キラル磁性体の合成を行った。一つ目はアミノ酸を配位子として用いたことと、二つ目は磁気異方性の大きな金属イオンである 3 価マンガニオンを用いたことである。アミノ酸は、比較的容易に入手可能なキラル配位子であり、さらに多くの配位サイトを持っているため多種多様な配位形態が可能で、高次元のキラル磁性体の構築が可能と考えられる。またキラル磁性体の特徴的なキラル磁気構造を導く磁気相互作用であるジャロシンスキー守谷 (DM) 相互作用は、スピン-軌道相互作用によって現れるため、磁気異方性の大きな金属イオンを用いることによってよりキラル磁気構造が安定化される可能性がある。一つ目のアプローチのアミノ酸を配位子に用いる系では、$K_3[Mn(L-asp)]_6[Cr(CN)_6] \cdot 2H_2O(1)$ と $[Cr(CN)_6]_4[Mn_2(L-serK) \cdot 2H_2O]_2[Mn(L-ser) \cdot 3H_2O] \cdot 7H_2O(2)$ の 2 種類の三次元新規キラル分子磁性体の合成に成功している。(1)は 4.5 K で反強磁性のオーダーがあり、キラル</p>			

な構造を有するシアノ架橋型磁性錯体のなかで初めての反強磁性体である。また、キラル磁性体以外の錯体を含めても $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}$ 系で最大の Mn/Cr 比 6:1 をもっており、大きな飽和磁化を有する。(2) の結晶構造は、不整合構造をランダムに含む極めて複雑で珍しい構造を取っていることが明らかとなっている。構造の不整合は不整合なキラル磁気構造へ導く可能性が高い。磁気測定によって、53.5 K の転移温度を示し、 $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}$ 系でもっとも高い転移温度を持つキラル磁性体のひとつである。これらの結果より、比較的柔軟な配位様式を取りうるアミノ酸およびアミノ酸誘導体を配位子に用いることによって、これまで合成されたことのない、構造を持つキラル磁性体の合成が可能であることが明らかとなった。二つ目のアプローチでは、 Cr^{III} を強い磁気異方性を持つ Mn^{III} で置換した磁性体の合成研究を行った。その結果、 $[\{\text{Mn}(\text{CN})_6\}(\text{MnD/L-NH}_2\text{ala})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) という三重らせんの構造が特徴の磁性結晶の合成に成功した。この結晶では、スピングラス(ブロック温度 $T_B = 7.5$ K)とフェリ磁性(転移温度 $T_C = 18$ K)二つの磁気相が確認され、物性が全く異なりながら、結晶構造は誤差範囲で同じであるという驚くべき現象が初めて観測された。さらにこれらの2つの相は圧力印加と脱水によって、相互変換可能であった。構造を詳細に検討した結果、磁気物性の違いは $[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ の歪みによると考えられた。また、二つの磁気相はともに大きい保磁力が確認されたことから、磁気異方性が設計通り重要であることが分かった。また、フェリ相において、キラル磁性体の特徴のひとつである、巨大な非線形交流磁化率が観測された。この化合物でのDM相互作用の大きさは、まだ明らかになっていないものの、この2つの非常に異なる磁気基底状態は、キラリティーに基づくDM相互作用が原因になっている可能性も考えられる。

以上のように、三つの新たなキラル分子磁性体が作られ、以下のことを証明した: (a), 配位子の配位可能な原子の数が多いほどMnと M^{III} の割合が高くなるため、飽和磁化を増大させることができる。(b), Cr^{III} をおおきな磁気異方性を持つ Mn^{III} で置換することによって強い磁気異方性が導入され、磁性体の保持力を向上させる。また、それは2つの非常に異なる磁気基底状態を安定させることがある。(c), 配位形式が柔軟なアミノ酸を配位子に用いることにより、非常に構造がバラエティに富んだキラル磁性体が合成可能であるばかりではなく、磁性も非常にバラエティに富んだ磁性体の合成も可能である。

本研究について、3月22日に公聴会を行った。公聴会では、多くの質問が寄せられたが、十分な質疑応答ができ、的確に質問に対応した。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

- (1) Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of Chiral Cyanide-Bridged Bimetallic Framework.

Li Li, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, Mohamedally Kurmoo.
Inorganic Chemistry, **2016**, *55*, 300-306.

- (2) Progressive Transformation between Two Magnetic Ground States for One Crystal Structure of a Chiral Molecular Magnet.

Li Li, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, Mohamedally Kurmoo.
Inorganic Chemistry, **2016**, *55*, 2673-3198.