



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of multifunctional ferromagnets based on supramolecular structures and bimetallic oxalate complexes [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Wu, Jiabing
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第15134号
Issue Date	2022-09-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/87465
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Wu_Jiabing_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士 (環境科学)

氏 名 Wu Jiabing

審査委員	主査	教 授	中村 貴義
	副査	教 授	神谷 裕一
	副査	教 授	八木 一三
	副査	教 授	久木 一郎

(大阪大学大学院基礎工学研究科)

学 位 論 文 題 名

Development of multifunctional ferromagnets based on supramolecular structures and bimetallic oxalate complexes

(超分子構造とシュウ酸金属錯体塩に基づいた多機能強磁性体の開拓)

[MnCr(oxalate)₃]二次元ハニカム構造は、強磁性のような興味深い磁気秩序を示すだけでなく、二次元層間に他の機能性カチオンを収容することにより、強磁性導体、キラル磁石、光学活性磁石、あるいはマルチフェロイックスなどの新しい多機能性材料の設計が可能である。強誘電性、強磁性、強弾性などの2つ以上の強的な性質が共存する物質は、マルチフェロイックスと呼ばれ、新規電子デバイスの分野でも注目されている。特に、強誘電性と強磁性の共存した物質においては、磁性と誘電性の交差に基づく磁気電気 (ME) 効果を利用して新規なメモリデバイス等へ応用が期待されている。本研究においては、[MnCr(oxalate)₃]二次元ハニカム構造と動的な自由度を持つ超分子カチオンを組み合わせ、分子性マルチフェロイック材料等の新規な複合機能材料の開拓を行った。

まず分子性マルチフェロイック結晶を実現するために、[MnCr(oxalate)₃]層間にアニリニウム誘導体とベンゾ[18]クラウン-6の超分子カチオンを導入し、一連の二次元極性結晶 (x-anilinium⁺)(benzo[18]crown-6)[MnCr(oxalate)₃]⁻ (x = H, *o*-fluoro, *m*-fluoro, *p*-fluoro, それぞれ結晶 **1-4**) を得た。強誘電性に必須な極性空間群を得るために、クラウンエーテルとして対称性の低いベンゾ[18]クラウン-6を用いた。すべてのアニリニウム誘導体から極性空間群を持つ結晶が得られた。これらの結晶のうち、結晶**2**は空間群 *Cc* に結晶化し、470 K で強誘電転移を示した。空間群 *P2₁/n* の常誘電相では *o*-fluoroanilinium と benzo[18]crown-6 は共に結晶中の双極子モーメントを打ち消し合っていることが確認され、(*o*-fluoroanilinium⁺)(benzo[18]crown-6)超分子の分子運動が強誘電-常誘電相転移の起源であることが明らかになった。強誘電性は、外部電界によって焦電流の符号が反転することによって証明した。この結晶は[MnCr(oxalate)₃]のハニカム層構造に基づくtype-Iマルチフェロイック結晶の最初の例である。結晶**3**では、*m*-fluoroaniliniumのflip-flop運動が観測された。この結晶は双極子モーメントの長距離秩序を示さなかったが、アリール基の回転による双極子モーメントの揺らぎが誘電緩和として明確に観測され、活性化エネルギーは34.1kJ/molであった。

また、 $[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]$ 結晶からの溶媒脱離に伴う超分子運動について検討した。 $[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]$ からなるネットワーク構造の大部分は、結晶化する際に結晶性溶媒を容易に取り込む傾向がある。極性結晶 $(\text{CBA}^+)([\text{18}]\text{crown-6})[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3] \cdot (\text{CH}_3\text{OH})$ ($5 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$) ($\text{CBA}^+ = 4\text{-carboxybutan-1-aminium}$)は脱溶媒により、結晶間転移を起こし、 $(\text{CBA}^+)([\text{18}]\text{crown-6})[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3] \cdot (5)$ を与える。この構造変化には、 $(\text{CBA}^+)([\text{18}]\text{crown-6})$ 超分子集合体の水素結合の再編成が伴っていることが明らかになった。結晶5では $[\text{18}]\text{crown-6}$ のメリーゴーランド運動が観測され誘電緩和として観測された。この結晶間での構造変換は、分子運動に基づいて新しい機能を付加することができる多機能ハイブリッド材料の設計戦略を提供するものと考えられる。

$[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]$ は、二次元ハニカム構造のみならず、対カチオンの価数および形状に依存して多様なネットワーク構造を与える。強い等方性を持ち、エキゾチックな物理・電子物性を誘起するジャイロイド構造は、その代表的な例である。そこで、超分子カチオンを用いて $[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]$ の多様な三次元ネットワーク構造を誘起した。アキラル超分子カチオン $(\text{ethanaminium}^+)(\text{benzo}[\text{18}]\text{crown-6})$ を用いると、斜方晶空間群 $Pna2_1$ に結晶した $(\text{ethanaminium}^+)(\text{benzo}[\text{18}]\text{crown-6})[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3] \cdot (1.5\text{CH}_3\text{OH}) \cdot (6)$ において $[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]$ のキラルネットワークが達成されることに成功した。キラルカチオン $(1S,2S)\text{-1,2-diphenylethan-1,2-diaminium}$ ($S\text{-DPEDA}^{2+}$)と $[\text{18}]\text{crown-6}$ を用いて、別のキラル結晶 $(S\text{-DPEDA}^{2+})[\text{18}]\text{crown-6}\{[\text{MnCr}(\text{oxalate})_3]\}_2 \cdot (1.5\text{CH}_3\text{OH})(0.5\text{CH}_3\text{COCH}_3) \cdot (7)$ が得られた。結晶6では、Gyroidと同様に、oxalate配位子のホモキラルな配置が観察された。結晶7では、各遷移金属カチオンの周りの配位子の立体化学は $A\text{-}A\text{-}A\text{-}A$ の組み合わせを示し、アキラルな三次元ネットワークを形成するが、 bc 面と ac 面の投影構造はジャイロイド構造に酷似していた。結晶7では、隣接する4回らせん軸が互いに時計回りか反時計回りであったが、ジャイロイドでは4回らせん軸は全て同じ（時計回りか反時計回り）である。この構造は、磁気特性の観点からもジャイロイド類似構造として興味深いものであり、この結果は、超分子構造が興味深い物性を持つ新しいネットワーク構造を構築するために有用であることを示すものである。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。