



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Self-assembled structure and magnetism of lanthanoid multinuclear complexes with lacunary polyoxometalate ligands [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Wu, Dongfang
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第15135号
Issue Date	2022-09-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/87467
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Wu_Dongfang_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 DONGFANG

審査委員	主査	教授	中村 貴義
	副査	教授	小西 克明
	副査	教授	Biju, Vasudevan Pillai
	副査	教授	野呂 真一郎

学位論文題名

Self-assembled structure and magnetism of lanthanoid multinuclear complexes
with lacunary polyoxometalate ligands

(欠損型ポリオキソメタレート配位子を有するランタノイド多核錯体の自己組織化構造と
磁性)

単一分子磁石 (SMM) は、超高密度データストレージ、量子コンピューティング、スピントロニクスなどへの応用が期待され、近年注目を集めている。SMMは、低温で低周波の分子磁化反転を示す常磁性金属錯体である。磁気的な長距離秩序を持たないにもかかわらず、強磁性体のような磁気ヒステリシスを示すため「分子サイズの永久磁石」と見なすことができる。ランタノイドの多核錯体は、その大きな磁気モーメントを活かして、数多くのSMMを与えている。SMM特性の発現には、結晶中の磁性分子が空間的に孤立していることが重要である。また、磁性イオンの周囲の配位圏も多核錯体内の磁気的相互作用に大きな影響を与える。本研究では、多くの活性酸素サイトを持ち、明確な対称性を持つ欠損型Kegginを配位子とする多核ランタノイド錯体について、対カチオンの対称性と自己組織化能を利用した錯体配列制御による磁気特性の探求を行っている。

まず、 $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ -炭酸塩配位子で形成されたランタノイド三核錯体(Ln_3CO_3)ユニットを C_{3v} 対称性を持つ欠損型Keggin [PW_9O_{34}]で挟んだポリオキソメタレート (POM) について、三核錯体の対称性に対する、単純なアンモニウム対カチオンの影響について議論した。単純なアンモニウムカチオンとして、それぞれ $C_{\infty v}$, C_{2v} , C_{3v} , T_d および D_{3h} の対称性を有する、メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、ジプロトン化1,4-diazabicyclo[2.2.2]octaneを用い、10個のサンドイッチ型POM (CH_3NH_3^+)₁₀Na[(PW_9O_{34})₂(H_2OLn)₃CO₃] (Ln = Tb, Dy, Er and Y for crystals **1-Tb**, **1-Dy**, **1-Er** and **1-Y**, respectively, MA = methylammonium), ((CH_3)₂NH₂⁺)₁₁[(PW_9O_{34})₂(H_2OTb)₃CO₃] (**2**) (DMA = dimethylammonium), (CH_3)₃NH⁺)₈Na₃[(PW_9O_{34})₂(H_2OTb)₃CO₃] (**3**), (TriMA = trimethylammonium), (CH_3)₄N⁺)₆Na₅[(PW_9O_{34})₂(H_2OTb)₃CO₃] (**4**), (TMA = tetramethylammonium), and ($\text{H}_2\text{DABCO}^{2+}$)₆[(PW_9O_{34})₂(H_2OLn)₃CO₃](BF₄) (Ln = Er, Dy and Tb)を合成した。結晶**1**と**4**はそれぞれ $P6_3/m$ および $R\bar{3}m$ という

高い対称性を持つ空間群を与え、結晶内ではでは (Ln_3CO_3) ユニットの正三角形構造が維持された。これらの結晶の高い対称性は、アンモニウム誘導体と水分子の水素結合によって形成される超分子構造によって誘起されている。水素結合部位の数は、結晶の高い対称性をもたらす重要なパラメータの一つである。結晶**2**と**3**はそれぞれ極性空間群 $Pna2_1$ および $Cmc2_1$ をとっているが、これはDMA⁺とTriMA⁺水素結合部位がそれぞれ2つと1つだけでカチオンの対称性が低いためである。結晶**5**では、対称性の高いカチオンの導入により、もう一つの対称性の高い空間群 $P63/mcm$ が達成されたが、正三角形 (Ln_3CO_3) は維持されていない。結晶**1-Tb**, **1-Dy**, **1-Er**, **2**, **3**, **4**は、静磁場下での温度依存の交流磁化率測定において、単一分子磁石に典型的な磁化の緩和が見られた。

また、SMM 構造を結晶中に単離するために、超分子的なアプローチを採用した。 $(\text{Na}^+)(\text{B18C6})$ ($\text{B18C6} = \text{benzo}[18]\text{crown-6}$) を対カチオンとして、欠損型ケギン配位子 $[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2]_2\text{O}$ (Ln_2POM) をもつF架橋二核Ln錯体を結晶中に単離することに成功した。

$[(\text{Na})(\text{B18C6})(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]_2[(\text{Na})(\text{B18C6})(\text{H}_2\text{O})_{1.5}]_2[(\text{Na})(\text{B18C6})(\text{H}_2\text{O})]_2[(\text{Na})(\text{B18C6})(\text{H}_2\text{O})_{1.75}]_2[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}][(\text{Na})(\text{B18C6})]_2(\text{F}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Er}$ and Tb) (Ln_2POM) 結晶においては、 $(\text{Na}^+)(\text{B18C6})$ は結晶中に一次元的に配置され、竹のようなチャンネル構造を形成していた。 Ln_2POM ユニットは「竹の節」の間に埋め込まれており、隣接する錯体から完全に隔離されていた。このため、 Ln_2POM の磁気特性を1分子で評価することができた。 Dy 錯体においてはイオン間の弱い強磁性的相互作用が観察された。また、 Dy_2POM と Er_2POM は、低温でSMMの磁気緩和特性を示すことがわかった。磁気緩和はOrbach過程を経て進行し、実効エネルギー障壁と緩和時間の絶対値を見積もった。このような超分子アプローチが結晶中の孤立したSMM構造を実現するために非常に有効であることを明確に示した。

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。