

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博士 (理学)	氏名	GAO YANLI
学位授与の要件	学位規則第4条第①・②項該当		
論文題目			
Study of Magnetic Materials Combining Nitroxide Radicals and Coordination Complexes (ニトロキシドラジカルと遷移金属錯体からなる磁性体に関する研究)			
論文審査担当者			
主査	教授	井上 克也	
審査委員	教授	齋藤 健一 (自然科学研究支援開発センター)	
審査委員	教授	中島 覚 (自然科学研究支援開発センター)	
審査委員	准教授	西原 禎文	
〔論文審査の要旨〕			
<p>分子性磁性体は、設計可能な磁性体として、物性分野で活発に研究が行われている。現在分子性磁性体は有機化合物、錯体、有機ラジカルを含む錯体などで合成され多数報告されている。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。本論文はこれらの分子性磁性体のうち有機ラジカルを含む錯体磁性体に関する合成と構造、磁性の研究である。分子性磁性体は、構造の多様性と構造設計性、キラテリイー制御、ラセミ体の合成が可能という点が有利な点である。</p> <p>本博士論文はニトロキシドラジカルと遷移金属錯体からなる磁性体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>1章でイントロダクションとして、磁性体の歴史、磁気相互作用、分子性磁性体の研究経過について述べた後、2章で有機安定ラジカルであるニトロキシドラジカルと遷移金属錯体の共結晶について、合成と構造、磁性について述べられている。この共結晶は、原料がキラルではない化合物であるにもかかわらず、得られた結晶はキラル結晶であった。これは極めてまれにみられる自然分晶と言われる現象であるが、この自然分晶が、多数の複雑に張り巡らされた水素結合に由来することを構造の研究から明らかにしている。磁気測定から磁性は常磁性体であることを明らかにしている。3章では pyridine iminomethyl-TEMPO ラジカルと $[M(\text{hfac})_2]$ ($M = \text{Cu}^{\text{II}}$ and Mn^{II}) からなる6種類の新規錯体の合成、構造、磁性の研究について書かれている。構造の違いや遷移金属イオンの種類によってスピン間交換相互作用が大きく変化することを見出し、構造や遷移金属イオンの電子構造から説明した。4章では最も安定なニトロキシドラジカルである TEMPO ラジカル誘導体と銅とコバルト錯体の合成、構造、磁性の研究について書かれている。3章と同じように構造や遷移金属イオンの電子構造からスピン間交換相互作用について説明した。5章では有機ラジカルと銅イオンからなる新規ポリマー錯体の合成、構造、磁性の研究について書かれている。この錯体は多数の相転移が極低温から室温にかけて存在し、それぞれの転移が、どのような相転移に相当するかを構造解析、磁気測定、顕微鏡観察によって明らかにした。その結果、ほとんど前例のない極低温下 (約 110 K) での強弾性転移を発見し、強弾性相転移に伴う磁性の変化について考察を行っている。6章では新規3次元 Mn 錯体</p>			

について合成、構造、磁性の研究について書かれている。構造と磁気測定から詳細な磁気相互作用について明らかにし、低温で反強磁性体へと磁気相転移することをあきらかにした。7章は全体の結論が述べられている。

本博士論文全体では、まず新規化合物を 20 種以上報告しており、そのうちキラル磁性化合物 2 種類、世界で初めての強弾性常磁性化合物 1 種類が含まれており、研究内容としては極めて充実している。また、すべての新規化合物の磁性について、広い温度範囲での結晶構造解析、磁気測定結果から総合して、磁性体の種類を明らかにしている。また全新規化合物の 16 種類については、詳細な磁気測定を行うことによりスピン間交換相互作用の大きさ、符号について明らかにした。

2章の内容は以下の論文に公表済みである。

Co-Crystallization of Achiral Components into Chiral network by Supramolecular Interactions: Coordination Complexes - Organic Radical

Yan-Li Gao, Kseniya Yu. Maryunina, Sayaka Hatano, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue and Mohamedally Kurmoo, *Crystal Growth and Design*, 17(2017), 4893 –4899 .

3章の内容については以下の論文に印刷中である。

Synthesis, crystal structures and magnetic properties of six Coordination compounds constructed with pyridine iminomethyl-TEMPO radicals and $[M(\text{hfac})_2]$ ($M = \text{Cu}^{\text{II}}$ and Mn^{II})

Yan -Li Gao, Sa dafumi Nishihara and Katsuya Inoue

CrystEngComm, accepted.

続く 4章から 6章までの内容については、現在論文執筆中である。

2018年5月9日午後1時から公聴会を開催した。約1時間の公聴会では、博士論文の2章と3章の内容について発表を行い、約40分の質疑応答を行った。発表は英語で行い、よく整理され、わかりやすい発表であった。質疑応答についても適切な応答がなされた。

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

Co-Crystallization of Achiral Components into Chiral network by Supramolecular Interactions: Coordination Complexes - Organic Radical

Yan-Li Gao, Kseniya Yu. Maryunina, Sayaka Hatano, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue and Mohamedally Kurmoo, *Crystal Growth and Design*, 17(2017), 4893 –4899 .

Synthesis, crystal structures and magnetic properties of six Coordination compounds constructed with pyridine iminomethyl-TEMPO radicals and $[M(\text{hfac})_2]$ ($M = \text{Cu}^{\text{II}}$ and Mn^{II})

Yan -Li Gao, Sa dafumi Nishihara and Katsuya Inoue
CrystEngComm, accepted.