

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名	細井 綾子
学位	博士 (理学)
学位記番号	新大院博 (理) 第 393 号
学位授与の日付	平成 26 年 9 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
博士論文名	Syntheses, Structures and Magnetic Properties of A Molecular Pair of $[\text{LnNi}_3]$ ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}$) Tetrahedra Bridged by Water Molecules (水分子によって架橋された四面体形 $[\text{LnNi}_3]$ ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}$)分子ペアの合成、構造、磁性の研究)
論文審査委員	主査 教授・湯川 靖彦 副査 教授・松岡 史郎 副査 教授・生駒 忠昭 副査 准教授・副島 浩一 副査 准教授・五十嵐 智志

博士論文の要旨

本論文は、水分子によって架橋された四面体形 $[\text{LnNi}_3]$ ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}$)分子ペアの合成、構造、磁性の研究について述べられている。

第 1 章の緒言では、ランタノイド金属と遷移金属を同時に含む異核多核錯体について、特にその有用性を単分子磁石や磁気冷凍剤を例として説明し、本研究で用いているアミノ酸配位子について、その環境負荷の少なさと異核多核錯体を合成する際の有用性について説明している。

第 2 章では、水分子によって架橋された四面体形 $[\text{LnNi}_3]$ ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Pr}$)分子ペアの合成、構造について述べている。この錯体を含む結晶には、 $[\text{Ln}_2\{\text{Ni}(\text{val})_2\}_6(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{6+}$ の組成を持つ錯陽イオンと $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Pr}$)の組成のランタノイド金属を含む陰イオンが含まれていることを明らかにした。錯陽イオンに関して、3 価の正電荷を持つランタノイドイオンが中性の水分子 3 個によって架橋されている非常に珍しい構造であること及びその構造の安定性についての考察を行っている。この架橋が架橋水分子とアミノ酸配位子であるバリナト配位子のカルボキシラト酸素原子の間の強い水素結合によって安定化されていることを明らかにした。

第 3 章では、 $[\text{LnNi}_3]$ ($\text{Ln}=\text{Gd}$)分子ペアの合成、構造について述べている。ランタノイド金属として Gd を用いると、 $[\text{Gd}_2\{\text{Ni}(\text{val})_2\}_6(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{6+}$ の組成を持つ錯陽イオンの他に $[\text{Ln}_2\{\text{Ni}(\text{val})_2\}_6(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{3+}$ の組成を持つ錯陽イオンが得られることを見出した。 $[\text{Gd}_2\{\text{Ni}(\text{val})_2\}_6(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{6+}$ の組成を持つ錯陽イオンは Ce あるいは Pr を含む $[\text{LnNi}_3]$ 分子ペアと同じ組成であるが、結晶中に含まれる陰イオンは $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ であること、 $[\text{Ln}_2\{\text{Ni}(\text{val})_2\}_6(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{3+}$ の組成を持つ錯陽イオンを含む結晶中に含まれる陰イオンは過塩素酸イオンであることが明らかとなり、さらに、ランタノイド金属を含む負電荷の大きい陰イオンを含む結晶には結晶溶媒が含まれるが、陰イオンが過塩素酸イオンの場合には結晶溶媒を含まず、空気中でも安定な結晶が得られることが明らかとなった。

第 4 章では、 $[\text{Gd}_2\{\text{Ni}(\text{val})_2\}_6(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{6+}$ の組成を持つ錯陽イオンを含む結晶の磁

氣的性質について述べている。ハイゼンベルクスピンハミルトニアンを用いて、得られた磁化率データへのフィッティングを行ったところ、これまでに先例のない $[\text{Gd}(\mu\text{-H}_2\text{O})_3\text{Gd}]$ 構造におけるガドリニウム金属間には弱い強磁性交換相互作用が働いていることが明らかにされた。また磁化率データから、錯陽イオン $[\text{Gd}_2\text{Ni}_6]$ は基底状態に近い狭いエネルギー範囲に多くのスピン状態を持つことが予測された。DFT 計算によって、錯陽イオン内磁気交換相互作用の計算を行い、 $S = 13$ のスピン基底状態を予測した。我々の知る限りでは、Gd を含む多核化合物系について、このような計算が行われたのはこれが初めてである。さらに、測定した磁化データから磁気エントロピー変化を決定することによって、この化合物の磁気冷凍剤としての可能性を評価した。この結果は、 $T = 3 \text{ K}$, $\Delta B = 5 \text{ T}$ において、その磁気エントロピー変化は $-\Delta S_m = 17.6 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の値に達することを示した。この値はそのような温度において報告された値の中でも高い値の 1 つである。これは 2 つの $S = 13/2$ (2 個の $[\text{GdNi}_3]$) と 1 つの $S = 7/2$ (1 個の $[\text{Gd}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$) の相互作用のないスピンについて予測されるエントロピー、つまり、 $R[2\ln(13+1)+\ln(7+1)]=17.9 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ として解釈することができる。得られた磁気エントロピー変化の値は、この化合物が低温で利用するための磁気冷凍剤の良い候補であることを示唆する。

第 5 章では、本論文の要旨がのべられている。

審査結果の要旨

本論文で展開された研究は、内容の独創性並びに適切な実験手法の選択において高く評価されるべきものである。特に、合成した錯陽イオンに関して、3 価の正電荷を持つランタノイドイオンが中性の水分子 3 個によって架橋されている非常に珍しい構造であることを発見したこと、それらについて詳細な諸物性の研究を行っていること、磁気エントロピー変化の値からこの化合物が低温で利用するための磁気冷凍剤の良い候補であることを見出したことは高く評価できる。

また、本論文は、国際的に評価の高い雑誌に発表されている内容を含み、論文の質としても学位論文の水準として十分なものであると判断した。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分であると認定した。