

論文要約

Optical and Magnetic Properties of  
Chiral Gyroidal Structures  
in Metal-Organic Frameworks

(金属有機構造体によるキラルジャイロイド  
構造がもたらす光学的・磁氣的性質)

Kazuya Nakashima

Department of Chemistry,  
Graduate School of Science, Nagoya University

2024. 3

キラルな空間群をもつ物質は、その骨格のキラリティに基づく物性を発現することから、大きな注目を集めている。そのうち、シングルジャイロイド格子は立方晶  $I4_132$  の空間群に属する構造で、10 員環が部分共有しながら連鎖し、 $4_1$  らせん軸を含む巨大な内部空孔をつくるキラル格子のひとつである。このシングルジャイロイド格子はハニカム格子やダイヤモンド格子と並んで「強い等方性」に分類され、その対称性やバンド構造に由来する高度な物性を示すことが期待されている。近年、シングルジャイロイドの構造を持つ物質について、金属基底状態を持つ可能性を示唆するバンド構造を持つ分子性結晶の報告、局所的なキラリティを利用した円偏光の分光が観測されたダブルジャイロイド型ブロックコポリマーの報告等によりジャイロイドの示す物性に関する注目が高まっているが、構造全体のキラリティを反映した物性の報告は未だにほとんど為されていない。

本論文では、これまでキラル磁性体の創出という観点から盛んに研究されてきたオキサレート型のシングルジャイロイド MOF に着目し、その構造とキラリティに注目することで、これまでのジャイロイドには見られなかった新しい物性を発見したので報告する。

本論文は全 4 章で構成され、第 1 章では、本研究の背景としてシングルジャイロイドの性質、現在までにシングルジャイロイド格子を形成する物質の合成や構築が発展してきた

経緯とこれまでに報告されている物性、物性や材料分野におけるキラル物性の現状と動向について述べた後、本研究の動機と論文の構成が記述されている。

第2章では、固体状態における Ru(bpy)<sub>3</sub>I<sub>2</sub>(**1**)および[Ru(bpy)<sub>3</sub>][Mn<sub>2</sub>(ox)<sub>3</sub>] (M = Zn(**2**), Mn(**3**))の円偏光発光(CPL)について報告した。ここで、**1**は単純な Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>の塩、**2**と**3**は Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>を内包した oxalate 型ジャイロイド MOF である。**1**は溶液中では非常に弱い CPL 異方性 |g<sub>lum</sub>| 10<sup>-4</sup>を示し、固体状態では 1-3 に対して |g<sub>lum</sub>| = 2 × 10<sup>-2</sup>(**1**)、4 × 10<sup>-2</sup>(**2**)、1 × 10<sup>-2</sup>(**3**)を観測したことから CPL 異方性の著しい増強が確認された。**2**と**3**は中心金属の種類を除いて結晶構造学的に等価な構造を持っているが、**3**は発光強度の低下と同時に CPL 異方性の顕著な増強を示した。これは、**3**におけるゲスト-ホスト相互作用による増強であると考えられる。

第3章では、シングルジャイロイド MOF [Ru(bpy)<sub>3</sub>][M<sub>2</sub>(ox)<sub>3</sub>] (M = Mn(**3**), Co(**4**), Ni(**5**))について、磁気測定、熱測定を用いて反強磁性相に対して実験的な見解を示し、単結晶中性子回折による  $\Delta$ -**3** の新しい反強磁性スピン構造を報告し、それらの一貫性を評価した。実験的な見解として **3** の反強磁性相ではこれまでに報告のなかった結晶方位に対する磁気異方性を発見した。それに対して単結晶中性子回折を行った結果、 $\Delta$ -**3** は結晶構造の Cubic P4<sub>1</sub>32 に対し低温相では Trigonal R32 の反強磁性秩序を形成することが判明した。このとき、ユニットセルに含まれる 8 つの Mn は 2 種類のサイトに分裂する。このうち一方は 2 つの Mn からなる反平行型のスピン配列が互いを打ち消し合う構造であり、他方は 6 つの Mn からなる非平行型のスピン配列が合計でスピンを打ち消しあう構造である。なお、単結晶中性子回折測定に用いたサンプルは重水素化なしで用いているが十分な精度の解析結果が得られた。この磁気解析により得られた non-collinear な磁気構造と実験的に見出された磁気異方性はよく整合する。

第4章では本研究の結果をまとめた。本研究では、ジャイロイドの構造と密接に関連する CPL の増強と non-collinear なスピン構造の発見に成功した。前者は、Ru を用いた CPL 物質では最高の |g<sub>lum</sub>| を与え、ゲスト-ホスト相互作用による CPL 増強という新しい増強手法を確立するのに有用である可能性が、後者はジャイロイドにおける non-collinear な磁気構造が判明したことにより、ジャイロイドが non-collinear 反強磁性材料として定義可能である可能性が見出された。