



Title	Elucidation of Magnetic Relaxation Mechanisms of Four-coordinate Mononuclear Transition Metal Complexes Having Rigid Bidentate Ligands
Author(s)	石崎, 聡晴
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76378
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏名 (石崎 聡晴)

論文題名

Elucidation of Magnetic Relaxation Mechanisms of Four-coordinate Mononuclear Transition Metal Complexes Having Rigid Bidentate Ligands
(剛直な2座配位子を持つ4配位単核遷移金属錯体の示す磁気緩和現象の解明)

論文内容の要旨

遷移金属クラスターで初めて報告された分子の磁気異方性由来する遅い磁気緩和現象は、極低温における磁化の保持および量子力学的なトンネリング緩和を特徴とし、単分子磁石および量子情報処理素子などへの応用が期待され、注目を集めている¹。近年では遷移金属の単核錯体においても遅い磁気緩和現象が知られるようになり、活発な研究が展開されている²。しかし、報告されている錯体の多くは、磁気異方性を示すゼロ磁場分裂エネルギーと比較して、緩和時間から得られる有効緩和障壁エネルギーがかなり小さいことなど、十分に説明できない点が多くあり、緩和機構の合理的な理解は未だ得られていない³。そこで本論文では遅い磁気緩和現象について知見を深めるために、遷移金属単核錯体の遅い磁気緩和現象の観測およびその機構の考察を行った。

本論文の第2章ではbis-isoindole-aza-methene 2座配位子を持つ $S=3/2$ 四面体型4配位Co(II)単核錯体[Co(half-Pc)₂] (**1**)の合成、構造および磁気的性質について述べた。擬四面体型4配位Co(II)錯体は弱い配位子場に起因する励起項の寄与により、大きな磁気異方性の発現が期待される。磁化率測定より、錯体**1**のCo(II)イオンは軌道角運動量が残り、著しい磁気異方性が存在することが確認された。**1**の3%磁気希釈体は静磁場の非適用下においても交流磁場に対する磁気緩和の遅れを示し、量子的なトンネリング緩和が抑えられた珍しい例であることがわかった。緩和時間のアレニウスプロットより高温領域における有効緩和障壁エネルギー $U_{\text{eff}}=54.0 \text{ cm}^{-1}$ が示された。**1**の磁気異方性パラメータを決定するために、強磁場、高周波電子スピン共鳴(ESR)測定を行った。得られたシグナルを異方性スピンハミルトニアンを用いて解析することで、**1**は $|M_S\rangle=|\pm 3/2\rangle$ と $|\pm 1/2\rangle$ 間のゼロ磁場分裂エネルギーが 57.0 cm^{-1} である容易軸型の磁気異方性を持つことを明らかにした。得られた有効緩和障壁エネルギーおよびゼロ磁場分裂エネルギーの同等性から、**1**の高温領域の緩和を $|M_S\rangle=|\pm 3/2\rangle$ から $|\pm 1/2\rangle$ への熱的な励起を経て緩和する、Orbach過程と帰属した。本章の成果はIshizaki *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*, 5211–5220.に報告した。

第3章では縮環ピロールおよびベンズチアゾールからなる2座配位子を持つ $S=3/2$ 四面体型4配位Co(II)単核錯体[Co(L)₂] (**2**)の動的磁性の決定を行った。**2**は配位子が有するヘテロ原子により強い分子間相互作用を持つ。**2**およびその磁気希釈体は静磁場の適用下で遅い磁気緩和を示した。これらの緩和挙動の比較から、高温領域においては緩和に対する分子間の影響は小さい一方で、低温領域では静磁場の適用下においても分子間の影響により緩和が促進されていることが示唆された。また**2**の希釈体の静磁場1000 Oe適用下における緩和時間の温度依存性および2.0 Kにおける静磁場依存性を直接過程、Raman過程、Orbach過程および量子的トンネリング過程を考慮することで同時に再現した。これにより各温度、静磁場における支配的な緩和機構を決定した。

第4章ではbis-(phenyl)-isoindole-aza-methene 2座配位子を持つ $S=1/2$ 4配位Cu(II)単核錯体[Cu(half-Pc_{ph})₂] (**3**)⁴の構造および磁気的性質について述べた。単結晶X線回折より配位子間の二面角 65.0° を持つ歪んだ四面体型構造を明らかにした。**3**の交流磁化率測定より、静磁場の適用下でのみ遅い磁気緩和が観測され、非磁性のZn体を用いた3.7%磁気希釈体静磁場下において著しい緩和時間の増大がみられた。磁気希釈体で得られた緩和時間の2000 Oe静磁場下における温度依存性および1.8 Kにおける静磁場依存性を直接過程、Raman過程、トンネリング緩和を考慮することで再現した。得られたフィッティングパラメータより高温領域では分子由来のRaman緩和が支配的であり、また低温においては3.7%希釈体においてもトンネリング緩和に分子間の影響が存在することが示唆された。

本論文では遷移金属単核錯体の遅い磁気緩和の機構について詳細に議論した。本研究により遅い磁気緩和を示す遷移金属単核錯体の新たな分子系を示したと共にその緩和挙動への理解が前進した。

- 1) R. Sessoli *et al.*, *Nature* **1993**, *365*, 141. 2) J. R. Long *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 1224.
3) M. Murugesu *et al.*, *Chem. Soc.*, **2016**, *7*, 2470. 4) R. Gresser *et al.*, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 3476.

論 文 内 容 の 要 旨

氏 名 (石 崎 聡 晴)	
論文題名	Elucidation of Magnetic Relaxation Mechanisms of Four-coordinate Mononuclear Transition Metal Complexes Having Rigid Bidentate Ligands (剛直な2座配位子を持つ4配位単核遷移金属錯体の示す磁気緩和現象の解明)
論文内容の要旨	
<p>Slow magnetic relaxation phenomena reported for a mixed-valent manganese twelve cluster for the first time have attracted intensive attentions due owing to the retention of magnetization even after removing the external magnetic field. Quantum mechanical magnetic relaxations at low temperatures make this class of compounds the fascinating candidates for future materials for single-molecular magnets (SMMs) and quantum information devices.¹ Recently, some mononuclear transition metal complexes have been reported to show the slow magnetic relaxations, although the detailed relaxation mechanisms of these are still under study. For example, effective relaxation energy barriers of mononuclear SMMs are often much smaller than the zero-field splittings.^{2,3} In this dissertation, the slow magnetic relaxations of mononuclear four-coordinate transition metal complexes that are composed of rigid bidentate ligands have been studied and their detailed relaxation mechanisms have been discussed.</p> <p>In Chapter 2, the synthesis, structural determination and magnetic properties of an $S=3/2$ mononuclear tetrahedral four-coordinate cobalt(II) complex $[\text{Co}(\text{half-Pc})_2]$ (1) having bis-isoindole-aza-methene bidentate ligands have been reported, in which the large magnetic anisotropy arising from the mixing of the spin wavefunctions is expected due to the presence of the low-lying excited spin states. Ac magnetic susceptibility measurements on magnetically diluted 1 exhibited the slow magnetic relaxations even in the absence of static magnetic field. The Arrhenius plot of the extracted relaxation times indicates that the effective energy barrier U_{eff} is 54.0 cm^{-1}. The zero-field splitting of the Co(II) ion of 1 was determined by high-field, multi-frequency electron spin resonance (ESR) measurements. The fitting analyses with anisotropic spin Hamiltonian clarified that the energy gap between the $M_S\rangle= \pm 3/2\rangle$ and the $M_S\rangle= \pm 1/2\rangle$ states was 57.0 cm^{-1}, indicating the axial magnetic anisotropy. Based on the determined zero-field splitting energy and U_{eff}, the relaxation mechanism in the high temperature range is successfully assigned as the Orbach process, i.e. magnetic relaxation originates from the thermal excitation to the first excited spin states $M_S\rangle= \pm 1/2\rangle$. A part of the achievements in Chapter 2 has been reported in Ishizaki <i>et al.</i>, <i>Inorg. Chem.</i>, 2019, <i>58</i>, 5211–5220.</p> <p>In Chapter 3, the dynamic magnetic properties of an $S=3/2$ tetrahedral four-coordinate cobalt(II) complex $[\text{Co}(\text{L})_2]$ (2) that is composed of the bidentate ligands containing pyrrolopyrrole and benzothazole moieties have been discussed. 2 exhibits the slow magnetic relaxation only when static magnetic field is applied owing to the presence of intermolecular hydrogen-bonding interactions. From the comparison of the ac signals of 2 and the magnetically diluted 2, limited effects of intermolecular interactions on magnetic relaxation in the high temperature range are suggested. On the other hand, significant effects at low temperature were implied, in which the relaxations were facilitated even in applied static magnetic field. In addition, the temperature- and static field dependences of the relaxation times of diluted 2 extracted in a static magnetic field of 1000 Oe were successfully reproduced by assuming the direct, Raman, and Orbach spin-lattice relaxation processes in addition to the quantum tunneling process. This fitting procedure has clarified the ratio of each relaxation process in a particular condition.</p> <p>In Chapter 4, the structure and magnetic properties of an $S=1/2$ mononuclear four-coordinate copper(II) complex $[\text{Cu}(\text{half-PcPh})_2]$ (3) that is composed of the bis-(phenyl)-isoindole-aza-methene bidentate ligands have been reported.⁴ The X-ray analysis revealed the distorted tetrahedral coordination geometry around the Cu(II) ion, in which the dihedral angle between the two ligands was 65.0°. The magnetically diluted 3 exhibits</p>	

slow magnetic relaxation only in the presence of applied static magnetic field. The temperature and static field dependences of the extracted relaxation times were successfully reproduced by using the direct, Raman and quantum tunneling processes as the fitting components. The result has clarified that the Raman process dominates the relaxation in the high temperature range, while the quantum mechanical magnetic relaxation process is the key player in the low temperature range even for 3.7% diluted sample.

To summarize, this thesis has successfully demonstrated that the three mononuclear transition metal complexes newly synthesized by the author exhibit slow magnetic relaxation phenomena. The detailed relaxation mechanism has been discussed on the basis of spin-lattice interactions, i.e. Orbach, Raman, and direct processes as well as the so-called QTMs. This dissertation contributes to the rational understandings of magnetic relaxation phenomena found in mononuclear transition metal complexes.

- 1) R. Sessoli *et al.*, *Nature* **1993**, *365*, 141. 2) J. R. Long *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 1224.
- 3) M. Murugesu *et al.*, *Chem. Soc.*, **2016**, *7*, 2470. 4) R. Gresser *et al.*, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 3476.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (石 崎 聡 晴)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	石川直人
	副 査	教授	中野元裕
	副 査	教授	船橋靖博
論文審査の結果の要旨			
<p>遷移金属クラスターで初めて報告された分子の磁気異方性に由来する遅い磁気緩和現象は、極低温における磁化の保持および量子力学的なトンネリング緩和を特徴とし、単分子磁石および量子情報処理素子などへの応用が期待され、注目を集めている。近年では遷移金属の単核錯体においても遅い磁気緩和現象が知られるようになり、活発な研究が展開されている。しかし、報告されている錯体の多くは、磁気異方性を示すゼロ磁場分裂エネルギーと比較して、緩和時間から得られる有効緩和障壁エネルギーがかなり小さいことなど、十分に説明できない点が多くあり、緩和機構の合理的な理解は未だ得られていない。そこで本論文では遅い磁気緩和現象について知見を深めるために、遷移金属単核錯体の遅い磁気緩和現象の観測およびその機構の考察を行った。</p> <p>擬四面体型 4 配位 Co(II) 錯体は弱い配位子場による励起項からの寄与により大きな磁気異方性(ゼロ磁場分裂)が期待される。1,2-dicyanobenzene と methoxide anion を低温で反応させることで生成する bis-isoindole-aza-methene に Co(II) イオンに配位させることで bis-isoindole-aza-methene 2 座配位子を持つ $S=3/2$ 四面体型 4 配位 Co(II) 単核錯体 $[\text{Co}(\text{half-Pc})_2]$ を収率 11.3% で得た。磁化率測定より、本錯体の Co(II) イオンには軌道角運動量が残り、著しい磁気異方性が存在することが確認された。この錯体の 3% 磁気希釈体は静磁場の非適用下においても交流磁場に対する磁気緩和の遅れを示し、量子的なトンネリング緩和が抑えられた珍しい例であることがわかった。緩和時間のアレニウスプロットより高温領域における有効緩和障壁エネルギー $U_{\text{eff}}=54.0 \text{ cm}^{-1}$ が示された。本錯体の磁気異方性について決定するために、強磁場、高周波電子スピン共鳴 (ESR) 測定を行った。得られたシグナルを異方性スピンハミルトニアンを用いて解析することで、1 は $MS\rangle= \pm 3/2\rangle$ と $\pm 1/2\rangle$ 間のゼロ磁場分裂エネルギーが 57.0 cm^{-1} である容易軸型の磁気異方性を持つことを明らかにした。得られた有効緩和障壁エネルギーおよびゼロ磁場分裂エネルギーの同等性から、本錯体の高温領域の緩和を $MS\rangle= \pm 3/2\rangle$ から $\pm 1/2\rangle$ への熱的な励起を経て緩和する、Orbach 過程と帰属した。</p> <p>ゼロ磁場分裂による磁気異方性を示さない $S=1/2$ 単核遷移金属錯体において、最近発見された遅い磁気緩和についての知見を深めるために、bis-(phenyl)-isoindole-aza-methene 2 座配位子を持つ $S=1/2$, 4 配位 Cu(II) 単核錯体 $[\text{Cu}(\text{half-PcPh})_2]_4$ の合成を行い、その構造および動的磁性の決定を行った。単結晶 X 線回折より配位子間の二面角 65.0° を持つ歪んだ四面体型構造を明らかにした。本錯体の交流磁化率測定より、静磁場の適用下における遅い磁気緩和が観測され、3.7% 磁気希釈体静磁場下において著しい緩和時間の増大がみられた。磁気希釈体で得られた緩和時間の 2000 Oe 静磁場下における温度依存性および 1.8 K における静磁場依存性を直接過程、Raman 過程およびトンネリング緩和を考慮することで再現した。得られたフィッティングパラメータより高温領域では分子由来の Raman 過程が支配的であり、また低温においては 3.7% 希釈体においてもトンネリング緩和に分子間の影響が存在することが示唆された。</p> <p>以上の研究成果は第一遷移金属錯体の単核錯体の遅い磁気緩和現象の理解に対して重要な知見を与えていると評価できる。よって、本論文は博士(理学)の学位論文をして十分価値のあるものと認める。</p>			