

## 二重N-混乱ジオキソヘキサフィリンニ核銅錯体の cis-trans異性体における磁気特性

<sup>1</sup>新潟大院自, <sup>2</sup>新潟大共用設備セ, <sup>3</sup>愛媛大学術支援セ, <sup>4</sup>九州大院工  
○齋藤恭輔<sup>1</sup>, 古川貢<sup>2</sup>, 森重樹<sup>3</sup>, 下村恵人<sup>4</sup>, 中村勇馬<sup>4</sup>, 石田真敏<sup>4</sup>, 古田弘幸<sup>4</sup>

### Magnetic properties of cis- and trans-doubly N-confused dioxohexaphyrin bis-copper complexes

○Kyosuke Saito<sup>1</sup>, Ko Furukawa<sup>2</sup>, Shigeki Mori<sup>3</sup>, Keito Shimomura<sup>4</sup>, Yuma Nakamura<sup>4</sup>,  
Masatoshi Ishida<sup>4</sup>, Hiroyuki Furuta<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science and Technology, Niigata University, Japan

<sup>2</sup> Center for Coordination of Research Facilities, Niigata University, Japan

<sup>3</sup> Advanced Research Support Center, Ehime University, Japan

<sup>4</sup> Graduate School of Engineering, Kyushu University, Japan

#### 【Abstract】

Doubly N-confused dioxohexaphyrin ( $N_2CO_2H$ ) is one of the hexapyrrolic families of expanded porphyrinoids containing of two N-confused pyrrole rings, which has been known as an effective ligand for various bis-metal complexes in the planar geometry. In fact,  $N_2CO_2H$  adopts *cis-trans* isomeric structures in response to the position of the inner carbonyl groups. In order to clarify the structural effect on the magnetic properties of the bis-metal complexes ( $N_2CO_2H-M$ ), we prepared the corresponding bis-copper(II) complexes and measured variable temperature electron spin resonance (ESR) spectra from 5 to 300 K. As the result, only doublet-like signal originating from  $d^9$  Cu(II) spin species in the *cis*- $N_2CO_2H-Cu$ . In contrast, the triplet electronic structure arised from the coupled two Cu(II) centers was determined in the *trans*- $N_2CO_2H-Cu$ . The thermal behavior of the ESR signal intensity of *cis*- $NCO_2H-Cu$  revealed stronger antiferromagnetic interaction than that of *trans*-isomers.

#### 【序】

近年、電子的および構造的に柔軟な、巨大 $\pi$ 共役系複核金属錯体の合成とその電子・スピン機能に注目が集まっている<sup>[1]</sup>。その一例として、古田らは、N-混乱修飾法による、分子内構成ピロール環の一部を反転さ誘導した二重 N-混乱ジオキソヘキサフィリン ( $N_2CO_2H$ ) が良好な金属錯形成能を示すことを見出している<sup>[2]</sup>。最近、内環のカルボニル部位の構造制御により、*trans* 誘導体では、比較的平面構造を有しているのに対し、*cis* 体では、サドル状に歪んだ二核金属錯体を与えることを報告している<sup>[3]</sup> (Fig.1)。本研究では、この二核銅錯体 (以下、 $N_2CO_2H-Cu$ ) 異性体の分子構造変化がもたらす磁気特性の違いについて明らかとするため、温度可変電子スピン共鳴 (ESR)測定による解明を試みた。

#### 【実験】

測定試料は *cis*-, *trans*- $N_2CO_2H-Cu$  の粉末試料を用いた。ESR スペクトル測定は、JEOL

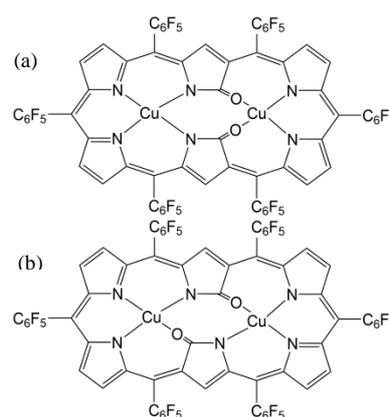


Fig.1. Molecular structures of (a) *cis*- and (b) *trans*- $N_2CO_2H-Cu$ .

JES-FA200 スペクトロメーターを用いて 5-300 K の温度領域で測定した。

### 【結果・考察】

Fig.2 に *cis*-および *trans*- $\text{N}_2\text{CO}_2\text{H-Cu}$  それぞれの cw-ESR スペクトルを示す。*cis* 体では、 $g = 2.09$  付近に Cu(II)核の超微細結合(二重項)に由来する ESR 信号のみが観測された。一方、*trans* 体のスペクトルでは  $g = 2.09$  付近の二重項の信号の他に、分子内の 2 つの Cu(II)スピン間の交換相互作用による微細構造(三重項)と思われる分裂、および、 $g = 4.19$  付近に  $\Delta M_s = 2$  に由来する微弱な信号が観測された。*cis* 体では、二重項、*trans* 体では、二重項種と三重項種の 2 種が観測された。*cis* 体、*trans* 体の二重項に由来する信号を定量的に測定し、 $\text{CuSO}_4$  と比較したところ、*cis* 体、*trans* 体ともに信号強度が小さかった。このことから、この信号は欠損に由来する信号とみなすことができる。つまり *cis* 体では有意な ESR 信号が観測されていないことになる。

次に、分子内相互作用の大きさを見積もるため、二重項成分を除いた ESR 信号強度  $I$  の温度依存性を調べた。Fig.3 に  $IT$ - $T$  プロットを示した。*cis* 体ではすべての温度領域で三重項と思われる信号は観測されなかった。これは、*cis* 体中の二つの Cu イオン間には非常に強い反強磁性的交換相互作用が働いていることを示唆している。一方、*trans* 体では、三重項由来の信号は温度の低下に伴い 35 K 付近から信号強度の減少が観測された。これは弱い反強磁性的交換相互作用が存在すると解釈できる。これらを踏まえて Bleaney-Bowers 式<sup>[3]</sup> (1)を用いて解析を行った。

$$IT = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3k_B} \left[ 1 + \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{2J}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (1)$$

ここで、 $T$ ,  $N$ ,  $g$ ,  $\mu_B$ ,  $k_B$ ,  $J$  はそれぞれ温度、アボガドロ定数、 $g$  因子、ボーア磁子、ボルツマン定数、交換相互作用定数を示している。計算結果は実験値を良く再現しており、*trans* 体における交換相互作用  $J/k_B$  は  $-2.3$  K と見積もられた。

この磁気相互作用の違いを議論するために、Cu(II)周辺の構造を考える。Cu 周辺の角度を DFT 計算結果より確認すると、酸素原子を介した Cu-O-C の角度が *cis* 体では  $107.8^\circ$ 、*trans* 体では  $131.3^\circ$  と大きく異なっていた。このことから、O と Cu(II) との相互作用は、*trans* 体では  $sp^2$  混成軌道を介した経路になっており、*cis* 体では  $\pi$  軌道を介した経路になっていると考えられる。これによって異性体間で重なり積分の値に変化が生じ、 $J$  値の値に変化をもたらしていると考えられる。機構の詳細については当日議論する予定である。

### 【参考文献】

- [1] J.-H. Kwon, et al., *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 11683-11690.
- [2] A. Srinivasan, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125(4), 878-879.
- [3] M. Ishida et al., 第 67 回錯体化学討論会要旨集, 2017, 1Ac-04
- [4] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1952**, 214, 451-465.

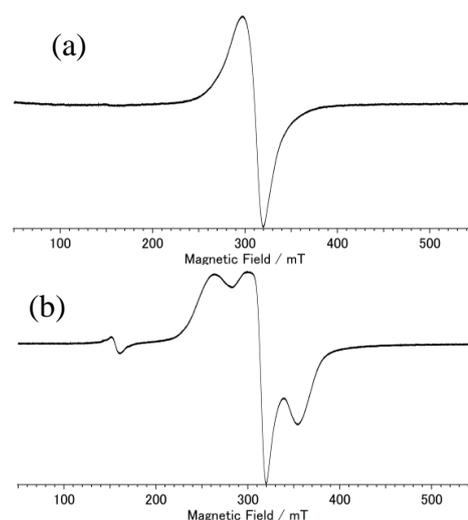


Fig.2. cw-ESR spectrum for (a) *cis*- and (b) *trans*- $\text{N}_2\text{CO}_2\text{H-Cu}$  at 10 K.

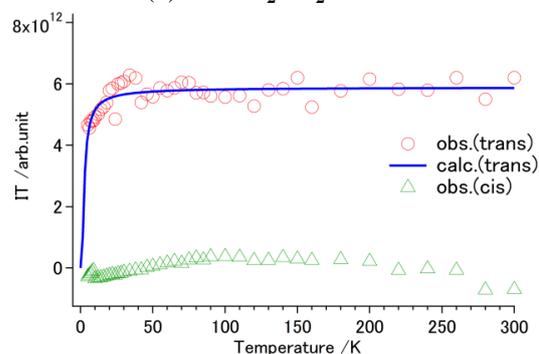


Fig.3.  $IT$ - $T$  plot for (a) *cis*- and (b) *trans*- $\text{N}_2\text{CO}_2\text{H-Cu}$ .