

配位結合ケージに包摂された金属ポルフィリン多量体の

スピン結合状態

(城西大学・理*, 東大院・工**) ○加藤立久*, 小野公輔**, 吉沢道人**, 藤田誠**

【序】 2枚のパネル分子と3本の柱分子が6個のパラジウム金属を中心として、配位結合により柱状籠ケージ(図1. 参照)へと水溶液中で自己集合することを報告した。¹⁾ この柱状籠ケージ内部は、複数の π スタッキング・ゲストを包摂し得る空間サイズと疎水的化学環境を持っていて、分子間 π 相互作用場を提供することができる。また、3本の柱分子の長さを選択して包摂空間サイズをコントロールできる。

そこで金属(Cu, Co)ポルフィリンを1個または複数個包摂した錯合体を得て、電子スピン共鳴(ESR)観測を行なった。その結果、包摂金属ポルフィリンの一, 二, 三量体で、それぞれに特徴的なスピン結合状態が観測された。

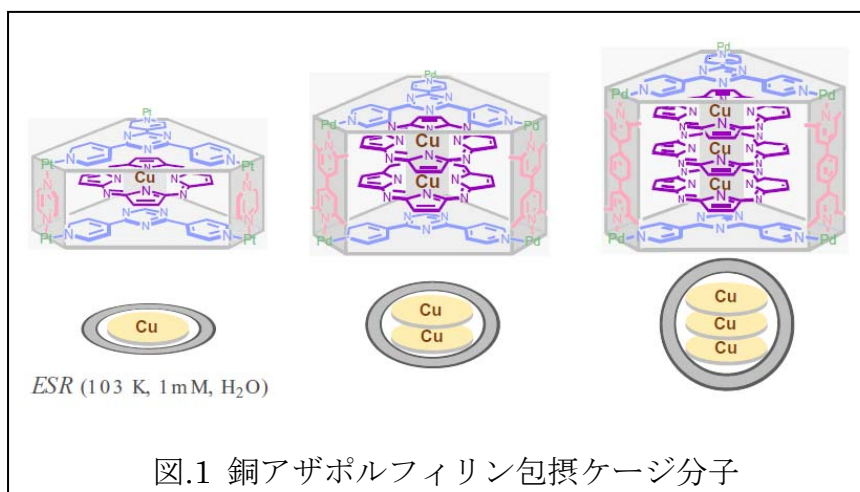


図.1 銅アザポルフィリン包摂ケージ分子

【実験】 金属ポルフ

イリン (または金属アザポルフィリン) パウダーを柱状籠ケージ水溶液 (無色透明) に混合して懸濁液を得る。この懸濁液を室温で1-2時間攪拌し、濾過して過剰な金属ポルフィリンを除き透明な赤色水溶液を得る。この水溶液を極低温(1.5K~103K)で凍結し、BrukerE500 または JEOL-RE2X 分光器を用いて ESR 測定を行った。スペクトルシミュレーションは MATLAB 上でサブルーチンパッケージ(Easy Spin)²⁾を用いて行った。

【結果と考察】 銅アザポルフィリン一量体が包摂された場合には平面四配位 Cu^{2+} イオンに由来する特徴的な ESR スペクトルを示し、二量体では2個の平面四配位 Cu^{2+} イオンが強磁性的に結合した三重項状態が、三量体では3個の平面四配位 Cu^{2+} イオンが強磁性的に結合した四重項状態由来のスペクトルが観測された。³⁾ (図.2 参照) 実際に二量体ESRスペクトルはスピン量子数 $S=1$, g テンソル $g=(2.01, 2.01, 2.147)$,

かとうたつひさ : 電子メール : rik@josai.ac.jp

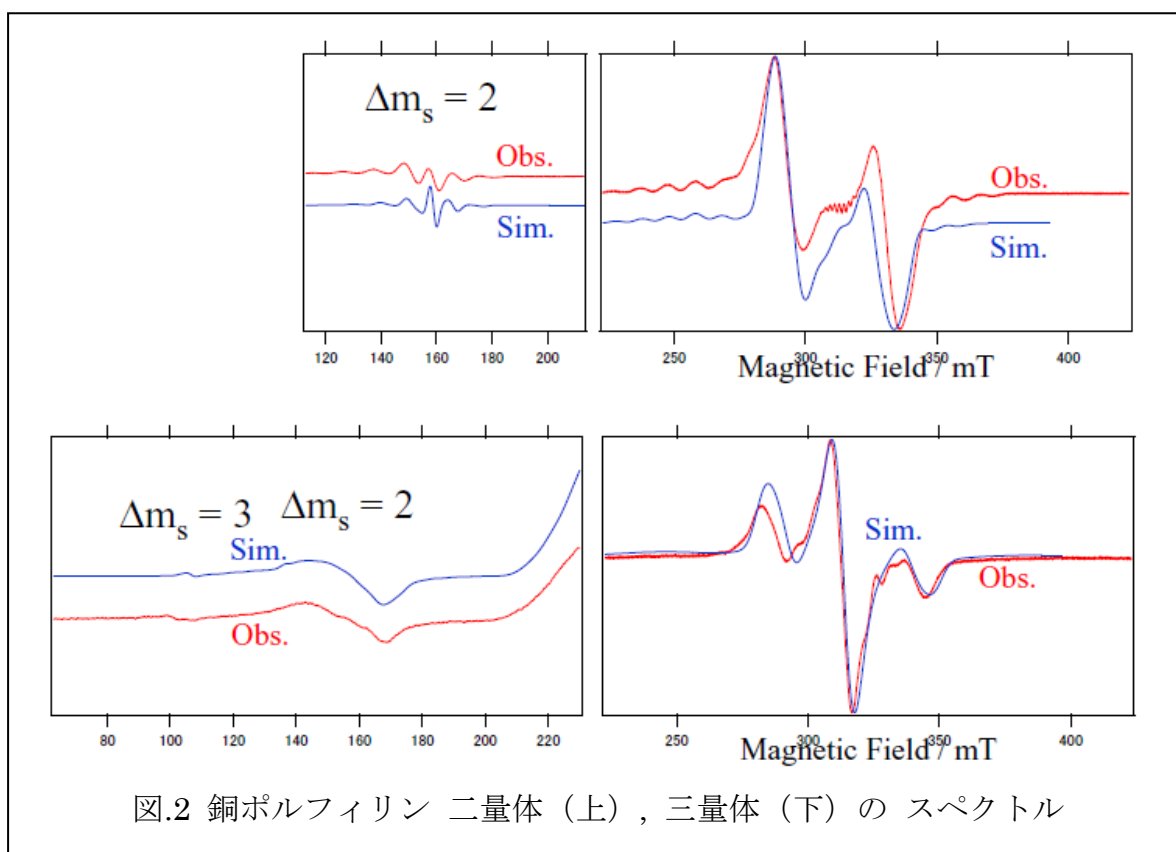


図.2 銅ポルフィリン 二量体 (上) , 三量体 (下) の スペクトル

銅核スピンとの超微細構造テンソル $A_{Cu} = (15.5, 15.5, 107.5) / \text{Gauss}$ 、電子スピン・電子スピン相互作用項 $D = 375 / \text{Gauss}$ 、 $E = 30 / \text{Gauss}$ のパラメータでシミュレーション再現出来た。特に半磁場領域に観測された禁制遷移は、等価な2個の銅核スピンの由来する7本線で再現されている。三量体の実測スペクトルも以下のようなESRパラメータで再現出来た。 $S=3/2$ 、 $g = (2.01, 2.01, 2.147)$ 、 $A_{Cu} = (10.3, 10.3, 71.7) / \text{Gauss}$ 、 $D = 273 / \text{Gauss}$ 、 $E = 15 / \text{Gauss}$ 。特に、 $\Delta m_s = 3$ の禁制遷移がはっきりと観測されており、この遷移を再現するために軸対称性からのズレの大きさを示す $E = 15 / \text{Gauss}$ という値が不可欠であった。

コバルト(Co^{2+})ポルフィリンを中心に両側をフリーポルフィリンで挟んだ、サンドイッチ型三量体包摂ケージ分子も得られた。平面四配位 Co^{2+} イオンに由来するESRスペクトルを示し、Co核スピン $I=7/2$ の特徴的な超微細構造が観測された。そのスペクトルは核スピン量子数 M_I 依存性が顕著で、柱状籠ケージ内でのCoポルフィリン分子の特殊な運動性を暗示している。またCoポルフィリンを中心に両側をCuポルフィリンで挟んだサンドイッチ型三量体のESRスペクトルは、以上とは異なったESRスペクトルを示し、平面四配位 Co^{2+} イオン上の電子スピンと2個の平面四配位 Cu^{2+} イオン上の電子スピンの相互作用していることを明確に示している。

【参考文献】 1) a) M. Yoshizawa et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 1810-1813 (2005); b) M. Yoshizawa et al., *J. Organomet. Chem.*, **690**, 5383-5388 (2005).

2) <http://www.esr.ethz.ch/easyspin/home.html>

3) M. Yoshizawa et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **46**, 1803-1806, (2007).