

2A18 擬ヤーン・テラー歪みをうけたコバルト()オクタエチルポルフィリンの電子状態および分子構造

(阪市大院理¹・UBC²)。金城 茂盛¹, 横倉 直樹¹, 松岡 秀人¹, 佐藤 和信¹,
豊田 和男¹, 塩見 大輔¹, David H. Dolphin², Wei-Ching Lin²,
the late Charles A. McDowell², 工位 武治¹

【序】金属ポルフィリンは、生体関連化学や物質科学などのさまざまな分野において重要な系として注目され、これまでに多くの分光学的な研究が行われてきた。金属ポルフィリンの電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルについてもさまざまな系を用いて多くの研究が行われているが、そのほとんどは凍結結晶系および多結晶による研究であり、単結晶を用いた ESR の研究例はほとんど報告されていない。ところが、最近になって Schweiger や Ozarowsky などが単結晶 ESR 法に基づいた 2 価のコバルトポルフィリンの磁気的パラメーターを報告し、詳細な電子状態が明らかになってきている[1-3]。本研究では、コバルト()オクタエチルポルフィリン Co(II)OEP に単結晶 ESR および ENDOR (電子 - 核二重共鳴) 法を適用することにより Co(II)OEP のピロール環窒素核の磁気的パラメーターを決定した。今回、金属ポルフィリンは低対称場におけるヤーン・テラー相互作用の研究対象としても重要な位置を占めているという観点から、静的ヤーン・テラー効果による歪みを受けた Co(II)OEP 分子の同定を行った。

【実験】ESR および ENDOR の測定の際に用いたサンプルは、低対称性 4 配位 Co(II)OEP 単結晶をニッケル()オクタエチルポルフィリン Ni(II)OEP 単結晶 (tetragonal symmetry) で磁気的に希釈した混晶を用いた。また、ESR の測定はロッドにマウントした希釈混晶を ESR キャビティーの中にセットして極低温で行った。ENDOR についてはシングルソレノイドの ENDOR コイルを TM₁₁₀ モード空洞共振器で用いて観測した。さらに ESR および ENDOR スペクトルの角度依存性は一軸性ゴニオメーターを用い、試料を静磁場に対して回転させることにより測定した。試料の回転は、結晶軸座標系において行った。

【結果】

(1) ESR 図 1 に低スピン状態における Co(II)OEP の単結晶 ESR スペクトルの角度依存性を示す。ac (および bc) 面内・ab 面内で観測した ESR スペクトルの角度依存性については、結晶の対称性の要請からはすべての面内で 8 本の超微細分裂が観測されるはずであるが、8 本の超微細分裂が 2 つに分裂して計 16 本の超微細分裂が観測された。このことより、極低温では結晶中に軸対称からずれた歪んだ構造を持つ異なる 2 分子が存在していることがわかる。

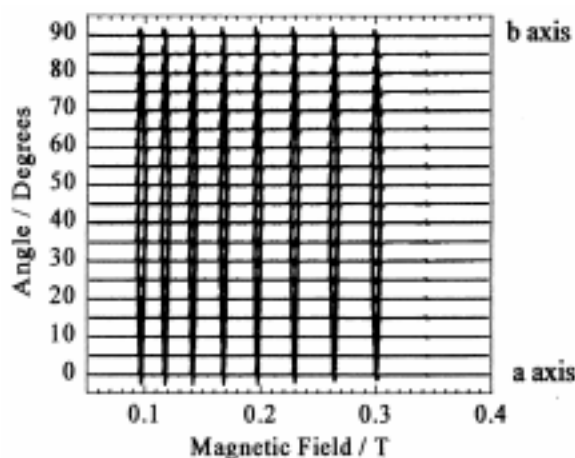


図 1 Co(II)OEP の ab 面内 cw-ESR スペクトルの角度依存性

図 2 に静磁場が ab 面内 45° に配向した場合の ESR スペクトルの温度依存性を示す。図 2 で示されるように、90 K においては早い緩和に由来する ESR 吸収のブロードニングにより超

微細分裂が観測されない。77 K では動的な擬ヤーン・テラー効果により 2 種類の分子は識別できないが、8 本の超微細分裂が確認される。さらに温度を下げていくと 35 K で各々の超微細スペクトルが 2 本に分裂し、2 種類の分子を識別することが可能となる。36 K ではこの分裂が観測されないことから、36→35 K で動的から静的な擬ヤーン・テラー歪み構造へ状態が変化したことがわかる。現在、35～36 K の間における動的から静的な擬ヤーン・テラー効果への状態遷移の詳細を検討している。

(2) ^{14}N -ENDOR 擬ヤーン・テラー効果によって歪んだ Co(II)OEP の分子構造を調べるため、Co(II)OEP の ^{14}N -ENDOR を測定した (図 3)。2 個の等価な窒素核の存在に由来する縮重系 ENDOR の特徴は、超微細分裂が小さいために、線幅内に隠れていることがわかった。したがって、 $I=1$ の窒素に対する ^{14}N -ENDOR スペクトルには 1 つの核に対し 4 本の許容遷移と 2 本の禁制遷移に由来する ENDOR 信号が期待される。実際測定してみたところ許容遷移は 2 本しか

観測されていないことがわかった。解析の結果、これは g の異方性により ENDOR 許容遷移の遷移確率が著しく減少したためであることが明らかとなった。

また、 ^{14}N -ENDOR における角度依存性の測定の結果、 ab 面の角度変化では 2 種類の窒素核に由来する信号が観測され、さらに a 軸から $\sim 50^\circ$ 回転させたときには 2 種類の窒素核の遷移ピークが一致した。このことから、この角度ではすべての窒素が等価に存在していることを示し、分子構造は正方対称形からひし形構造に歪んでいることが示される。 bc , ca 面内の角度変化では、 ab 面内で等価な核として観測されていた 2 種類の窒素核のスペクトルがそれぞれ分裂し、磁気的にはすべて非等価の窒素核として観測された。また、 c 軸に平行な磁場をかけたときの ^{14}N -ENDOR スペクトルはすべての窒素核に起因するピークが重畳し、窒素が磁気的に等価であることを示す。ENDOR スペクトルの角度依存性よりすべての窒素核の磁気的テンソルを決定した。当日は、結晶中に存在する 2 種類の分子構造の決定と、擬ヤーン・テラー歪みを引き起こす電子構造について詳細に述べる。

【References】

- [1] S. V. Doorslaer and A. Schweiger, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 159-166 (2001).
- [2] M. Baumgarten, C. J. Wiston, and W. Lubitz, *Appl. Magn. Reson.*, **20**, 35-70 (2001).
- [3] A. Ozarowski, H. M. Lee, and A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12606-12614 (2003).

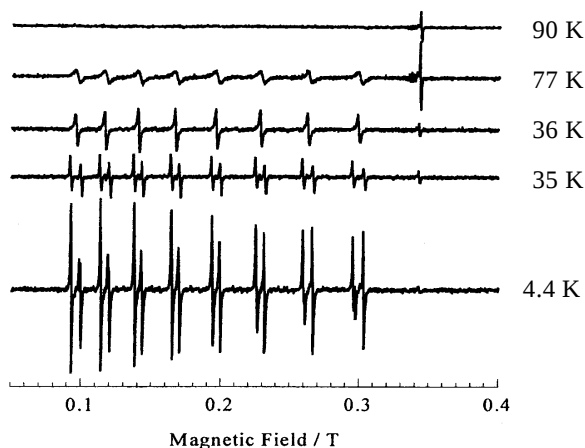


図 2 Co(II)OEP の ESR スペクトルの温度依存性

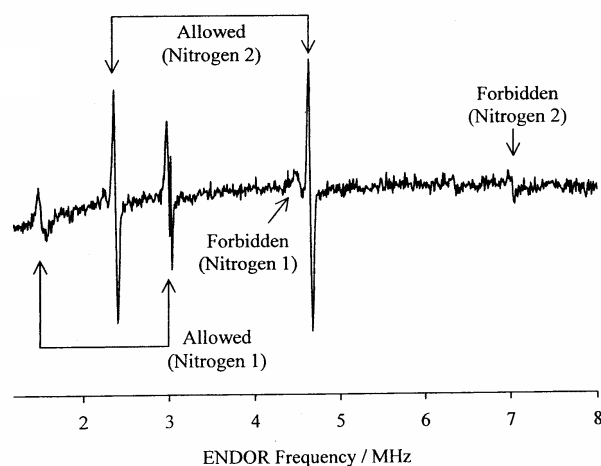


図 3 Co(II)OEP の ^{14}N -ENDOR スペクトル