

3A03 メソ位直結型ポルフィリンダイマー ビラジカルのスピン状態に対する置換基の効果

(東大院総合) 中崎城太郎, 千秋 裕, 瀬川浩司

【序】直交軌道を利用したスピン整列は、大きな電子系への電子の出し入れによるスピン制御を目指す上で有用である。ポルフィリン平面同士がほぼ直交配向したメソ位直結型ポルフィリンダイマー **1** は、化学酸化により三重項 ESR スペクトルを示すジラジカルジカチオンを与えるが、三重項シグナル強度が特定の温度領域のみで急激に増大する特異的な挙動を示す。¹⁾ これに対し、メソ位-位直結型ポルフィリンダイマーのジラジカルジカチオンは、三重項 ESR シグナル強度が Curie 則に従う。²⁾ この両者の違いを踏まえ、本研究ではメソ位直結型ポルフィリンダイマーにおいて、メソ位置換基の電子供与性の違いによりスピン間相互作用を変化させることを試みた。対象として、**1-5** のように対称なものだけでなく、**6** のように非対称なダイマーも選び、軌道の縮退が崩れることの影響も調べた。

【実験】対応するモノマーが比較的酸化されやすいダイマー **1, 2, 6, 7** は、亜鉛トリアールポルフィリンの AgBF₄ を用いた酸化カップリング反応により効率的に得られた。このうち非対称ダイマー **6** は、Ar₁Ar₃ のユニットを酸化中に Ar₁Ar₂ のユニットを徐々に加えて反応させ、**1, 7** との混合物から分離精製して得られた。電子吸引性のシアノ、ニトロ、ペンタフルオロを置換基とするダイマー **3-5** は、対応する亜鉛トリアールポルフィリンの電極酸化カップリングにより得られた。ラジカルカチオンおよびジラジカルジカチオンの生成は、微量の DMF で溶かした NaAuCl₄·2H₂O を大量のクロロホルムで希釈したものを、同組成の溶媒に溶かしたポルフィリン溶液に滴下することにより行った。

【結果と考察】これらのメソ位直結型ポルフィリンダイマーの吸収スペクトルは、いずれもエキシトンカップリングにより大きく分裂した Soret 帯を示す。吸収極大波長は多少変化するが、分裂幅はほぼ同じ大きさであった。非対称ダイマー **6** でも吸収スペクトルには非対称性の影響が見られず、対称な **1, 7** と同じ吸収極大波長を示していたことから、エステル置換基による非対称化の影響は微小だと考えられる。

サイクリックボルタンメトリーにより酸化還元電位を調べたところ、対称ダイマー **1-5** の第一酸化電位は +0.43 ~ +0.84 V (vs. Ag/Ag⁺) と広い分布を持つが、それと第二酸化電位との差は 0.12 ~ 0.15 V の範囲に収まっていた (表 1)。すなわち、置換基によりポルフィリン環の酸化されやすさは変化するが、双方の環の間の静電的相互作用はあまり影響を受けていないことが示唆される。非対称ダイマー **6** の場合、第一酸化電位は **1** に、第二酸化電位は **7** に近く、それぞれ Ar₁Ar₂

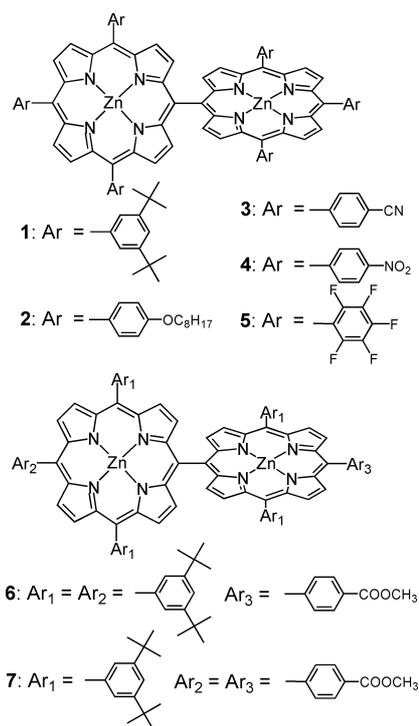


表 1 メソ位直結型ポルフィリンダイマー **1-7** の酸化還元電位 (V vs. Ag/Ag⁺, in 0.1 M Bu₄NBF₄/CH₂Cl₂, 100 mV/s)

	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2$
1	0.44	0.58
2	0.43	0.55
3	0.62	0.77
5	0.84	0.98
6	0.44	0.59
7	0.49	0.60

ユニットおよび Ar_1Ar_3 ユニットの酸化に対応する。

これらのダイマーの $NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$ による酸化過程を吸収スペクトルで観察したところ、2, 6 について、1 の場合と同様に、最初に長波長側 Soret 帯吸収が減少し、次に短波長側吸収が減っていく様子が見られた(図1)。これは、それぞれモノラジカルカチオン、ジラジカルジカチオンの生成に対応すると解釈している。¹⁾ それぞれの段階の溶液を凍結させて ESR スペクトルを観測したところ、最初の段階では単一ピークのスペクトルであったのに対し、第二段階では図2に示した三重項シグナルを含むスペクトルが得られた。この三重項種は、ポルフィリンダイマーのジラジカルジカチオンと考えられる。

観測された三重項 ESR スペクトルは、 1^{2+} 、 2^{2+} 、 6^{2+} とともにほぼ同じ形をしており、 $|D| \sim 0.0118 \text{ cm}^{-1}$ で解析される。すなわちこれらの誘導体は、

ラジカルの分布や、その間の磁気双極子相互作用が非常に類似していると言える。これに対し、三重項シグナル強度の温度依存性に関しては顕著な違いが見られた(図3)。電子供与性の強いオクチルオキシフェニル基を持つ 2^{2+} は、ジ-*tert*-ブチルフェニル基の 1^{2+} と似たような挙動を示すが、シグナル強度が増大・減少する温度が高温側に移動した。メソ位電子密度の増大により、相互作用が強くなったためと考えられる。一方、非対称ダイマーである 6^{2+} の場合、シグナル強度が急激に変化する挙動が見られなかった。ただ現段階では、この一定の値が対称ダイマーの極大値に相当するのか、低温での定常値に相当するのか判断できない。置換基の非対称性は、スピン整列の前提となる軌道の縮退を崩すことになるため、ある温度領域でスピンの揃いがやすくなる現象が現れなかった、という見方ができる一方で、軌道の縮退が崩れたため余計な軌道間相互作用でスピンの揃いがしやすくなる現象が起きなくなったという見方もできる。

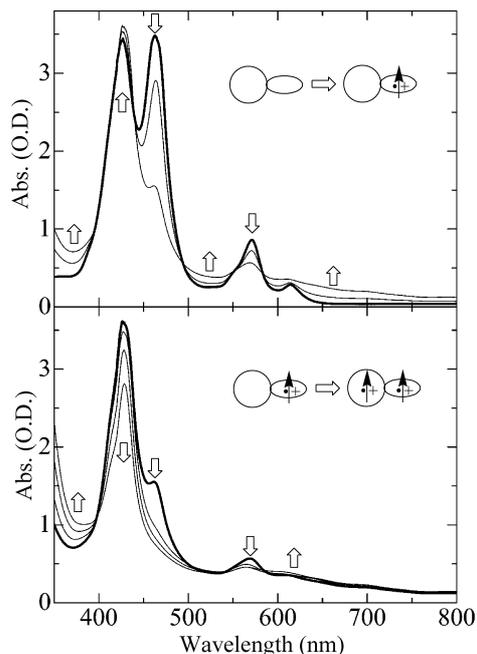


図1 ダイマー 6 の酸化に伴う吸収スペクトルの変化 (上)第一段階 (下)第二段階

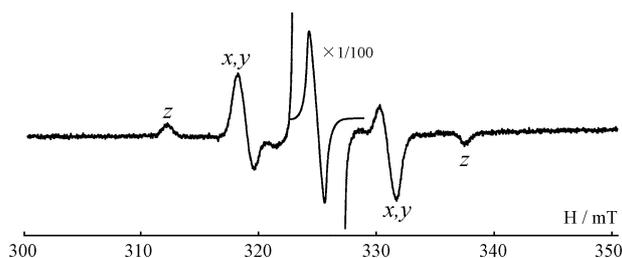


図2 6^{2+} の ESR スペクトル (at 120 K, in $CHCl_3$)

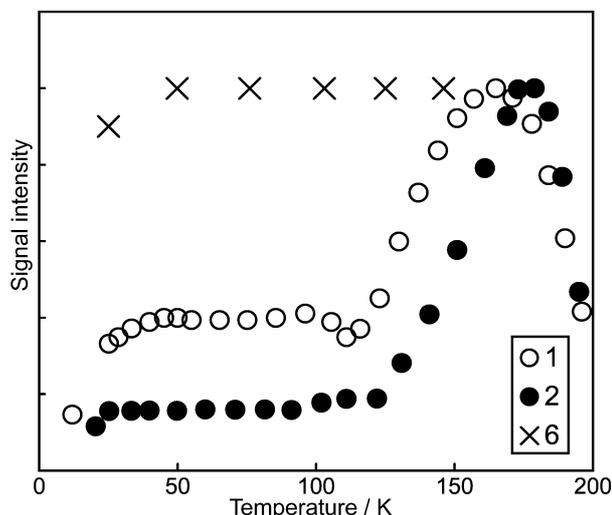


図3 ジラジカル 1^{2+} 、 2^{2+} 、 6^{2+} の ESR 三重項シグナル強度の温度依存性 (シグナル強度は最大値で規格化した)

1) Segawa, H.; Machida, D.; Senshu, Y.; Nakazaki, J.; Hirakawa, K.; Wu, F. *Chem. Commun.* **2002**, 3032-3033.
2) Segawa, H.; Senshu, Y.; Nakazaki, J.; Susumu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1354-1355.