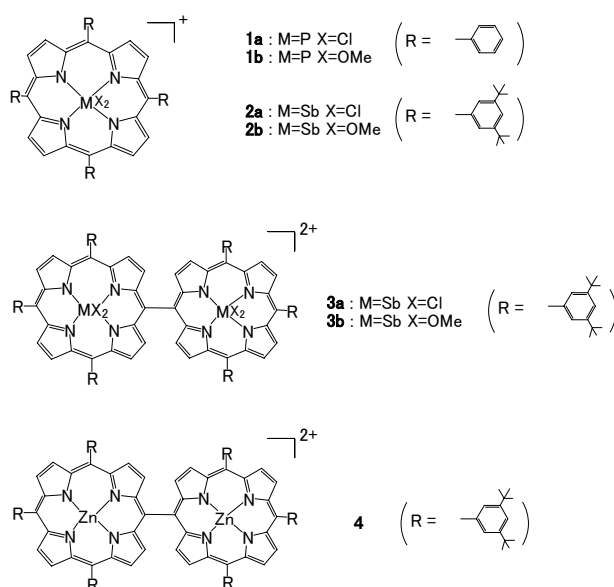


### 3P001 メソ位直結型アンチモン(V)ポルフィリンダイマー $\pi$ ビラジカルの スピント間相互作用

(東大院総合) ○相坂剛充・中崎城太郎・瀬川浩司

【緒言】ポルフィリン  $\pi$  ラジカルを秩序配列した分子系は、非局在化したスピント間の相互作用を研究する上で有用である。われわれは、メソ位直結型ポルフィリンアレイの隣接するポルフィリン環がほぼ直交配向することに着目し、空間的に直交したこれらの  $\pi$  ラジカルの物性について研究し、酸化型  $\pi$  ラジカル多量体で多重項が観測できることを報告してきた<sup>1,2)</sup>。しかしながら、これまでポルフィリンの還元型  $\pi$  ラジカル多量体についての研究はなされておらず、安定な  $\pi$  ラジカルの単離も期待できる高原子価元素を配位したポルフィリンアレイの還元で生じる  $\pi$  ラジカルの研究が重要である。そこで本研究では、5 価アンチモンを配位したポルフィリンの電解還元による中性  $\pi$  ラジカルのモノマー及びメソ位直結型ダイマーの物性について検討した。

【実験】ジクロロアンチモンポルフィリンのモノマー(**2a**)ならびにダイマー(**3a**)は、ピリジン中で対応するフリーベースポルフィリンと  $\text{SbCl}_5$  の反応により合成した。カウンターイオンは Amberlite IRA404J CL で  $\text{Cl}^-$  に交換した。これらのアンチモンポルフィリンの軸配位子の  $\text{Cl}$  は、メタノールとの反応により、 $\text{OMe}$  に交換し **2b** と **3b** を合成した。サイクリックボルタンメトリーならびに電解還元は、作用極と対極に白金、参照電極に SCE を用い、三極式で行った。溶媒には精製したアセトニトリル、電解質には再結晶した  $0.1\text{M}$   $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  を用いた。



【結果・考察】Fig.1 に **2b** と **3b** のトルエン中での吸収スペクトルを示す。ダイマー(**3b**)では、Soret バンドが  $1288\text{cm}^{-1}$  の幅で分裂し、短波長側の吸収がモノマー(**2b**)の Soret バンドに近いことから2つのポルフィリン環が直交に近くなっていると考えられる。サイクリックボルタンメトリーにより **2a** と **2b** の還元電位を比較したところ、軸配位子にメトキシ基がある **2b** では還元電位が高くなるが、より可逆なボルタモグラムが得られることが分かった。リンポルフィリン(**1a,1b**)の場合、第一還元電位より少し負側で定電位電解を行うと作用電極上に

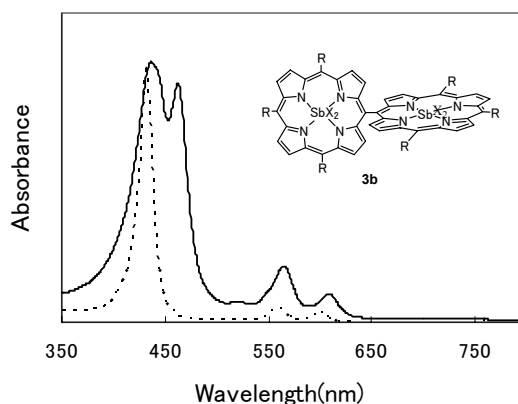


Fig.1 **2b**(---)と **3b**(—)の吸収スペクトル

中性ラジカル結晶が容易に析出する。これに対しアンチモンポルフィリン(**2a,2b**)についても同様の電解結晶化を行ったところ、結晶成長は悪いものの溶媒の精製を十分に行うことで中性ラジカル固体を析出させることが出来た。得られたモノマーの中性ラジカル(**2a<sup>•</sup>,2b<sup>•</sup>**)のトルエン溶液の ESR スペクトルは単一のピークを示し、中心金属がリンの **1a<sup>•</sup>,1b<sup>•</sup>** と比べて線幅が広く、特に軸配位子が Cl の場合 233.3G と非常に大きな値となった (Table 1)。これは、アンチモン上にもスピンの分布し、緩和が速くなるためと考えられる。

モノマーと同様の方法で **3b** を第二還元電位 (-0.44 V) より少し負側で定電位電解し、作用電極上に中性ラジカル固体を析出させることに成功した。得られた中性ピラジカル **3b<sup>••</sup>** のトルエン溶液の低温 ESR スペクトルを、**2b<sup>•</sup>** のスペクトルと比較すると (Fig.2)、**3b<sup>••</sup>** のスペクトルには **2b<sup>•</sup>** にはなかった大きく分裂したピークが見られた。このピークを三重項種由来と考え、零磁場分裂パラメーターは  $D=107\text{G}$  となる。この  $D$  の値は、亜鉛ポルフィリンダイマーの酸化型  $\pi$  ピラジカル (**4<sup>2+••</sup>**) の値 (約 130G) より小さい。

これは、 $\pi$  ラジカルの不対電子が、酸化型ではメソ位に大きな分布を持つ  $A_{2u}$  軌道に入っているのに対し、還元型では主に  $e_g$  軌道に入っていることが影響していると考えられる。**3b<sup>••</sup>** の三重項 ESR シグナル強度を、温度の逆数に対し図示すると (Fig.3)、**4<sup>2+••</sup>** の温度依存性とは大きく異なり、熱励起三重項モデルに従うことが分かった。S-T ギャップの値は  $\Delta E/k_B = -50\text{K}$  となる。**3b<sup>••</sup>** は還元型であるので、**4<sup>2+••</sup>** よりも全電子密度が高い。このため、最外殻の電子間反発により立体的に直交しやすくなり、S-T ギャップが小さくなったと考えられる。また **3b<sup>••</sup>** は、メソ位に分布の小さい  $e_g$  軌道が SOMO となっているため、SOMO が  $A_{2u}$  である **4<sup>2+••</sup>** に比べ、S-T ギャップが小さくなっていると考えられる。

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.

Table 1  $\pi$  ラジカルの吸収極大波長と ESR 線幅

	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$\Delta_{\text{p-p}}(\text{G})$
<b>1a</b>	439.5 715.0	6.77
<b>1b</b>	435.0 707.5	4.93
<b>2a</b>	432.0 730.0	233.3
<b>2b</b>	432.5 711.5	34.7
<b>3b</b>	429.5 708.5	-

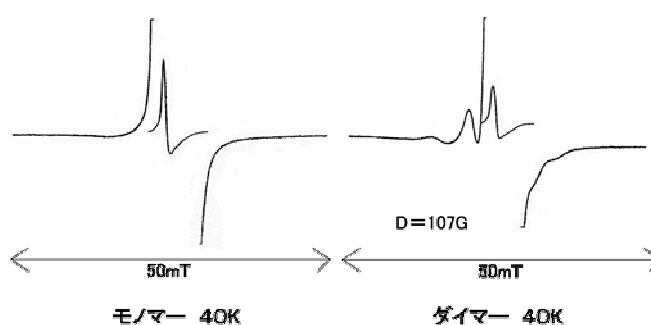


Fig.2 **2b<sup>•</sup>** と **3b<sup>••</sup>** の 40K での ESR スペクトル

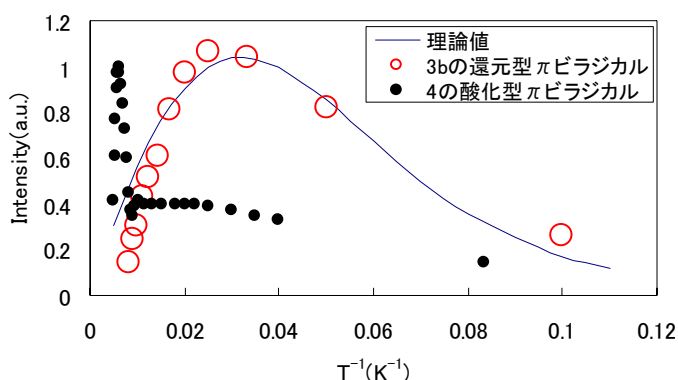


Fig.3 **3b<sup>••</sup>** の三重項 ESR シグナル強度の温度依存性