

3P120 静的擬ヤーン・テラー歪みを受けたコバルト()オクタエチルポルフィリンの磁氣的パラメーターのDFT法による考察

(阪市大院理¹・UBC²) 金城茂盛¹, 森 展之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ESR(電子スピン共鳴)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[1,2]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Ozarowskyらが単結晶ESR法に基づいた2価のコバルトポルフィリンの磁氣的パラメーターの一部を報告した[3]。静的、及び動的なヤーン・テラー効果を伴う電子構造と磁氣的なテンソルの詳細については、我々は、昨年の本討論会でニッケル(II)オクタエチルポルフィリン(Ni(II)OEP)に磁氣的に希釈したコバルト(II)オクタエチルポルフィリン(以下Co(II)OEPと略す、Figure.1)の単結晶ESR、¹⁴N-ENDOR(電子-核二重共鳴)スペクトルについて報告した[4]。今回、実測の単結晶ESR/ENDORスペクトルを精密解析することにより、Ni(II)OEP結晶中に存在するエネルギー的に非等価な2種類のCo(II)OEPの分子構造を同定し磁氣的なテンソルを精密化した。密度汎関数法(DFT法)を用いた電子状態の計算をもとに、理論的な磁氣的パラメーターの評価を行い、Co(II)OEPの電子状態について量子化学的な考察を行ったので報告する。

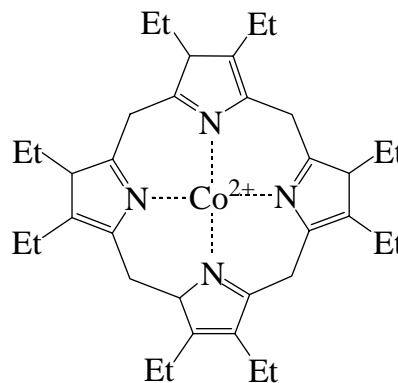


Figure 1. Co(II)OEP

【スペクトル解析及びDFT計算】単結晶ESR/ENDORスペクトルの解析は、⁵⁹Co核に対して H_1 、¹⁴N核に対しては H_2 のスピンハミルトニアンをそれぞれ用いて数値的対角化(ハイブリッド固有磁場法をベースとする)により行った。

$$H_1 = \beta \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} - g_n^{\text{Co}} \beta_n \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}^{\text{Co}} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}^{\text{Co}} \cdot \mathbf{I}^{\text{Co}} + \mathbf{I}^{\text{Co}} \cdot \mathbf{A}^{\text{Co}} \cdot \mathbf{I}^{\text{Co}}$$

$$H_2 = H_1 - g_n^{\text{N}} \beta_n \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}^{\text{N}} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}^{\text{N}} \cdot \mathbf{I}^{\text{N}} + \mathbf{I}^{\text{N}} \cdot \mathbf{Q}^{\text{N}} \cdot \mathbf{I}^{\text{N}}$$

密度汎関数法(DFT)による計算は、LANL2DZ基底を用いて、ポルフィリン環ラッフル型Co(II)OEP(S_4 , C_{2v} 対称)の構造最適化を行い、電子状態の考察及び磁気パラメーターの評価を行った。なお、計算には、Gaussian 03(Revision B.05)及びAmsterdam Density Functionalパッケージ(ADF2004.01)を使用した。

【結果と考察】反磁性Ni(II)OEPに磁氣的に希釈したCo(II)OEPの単結晶ESRスペクトルは、低温下ではNi(II)OEPの結晶の対称性からは期待できない2つに分裂する。Co(II)OEPの単結晶ESRスペクトルの角度依存性をFigure 2.に示す。高磁場側を分子1、

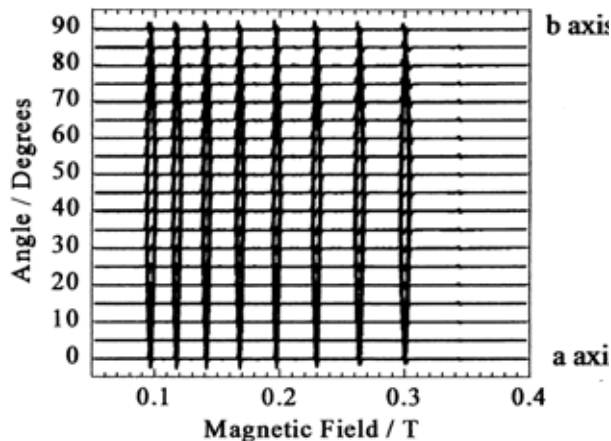
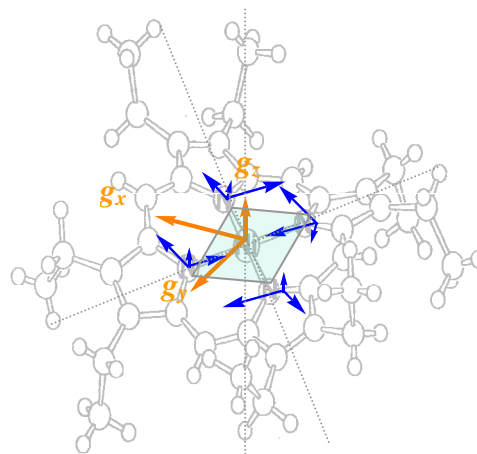


Figure 2. Co(II)OEP の単結晶 ESR スペクトルの角度依存性 (4K)

Table 1. Co 核の磁気パラメーター

Co	分子 1	分子 2	
g	<i>xx</i>	3.4485	3.3296
	<i>yy</i>	3.3287	3.4445
	<i>zz</i>	1.5421	1.5372
A	<i>xx</i>	1391.5	1345.2
	<i>yy</i>	1347.3	1390.6
	<i>zz</i>	597.5	605.0
Q	<i>xx</i>	-0.10	-2.92
	<i>yy</i>	-2.20	-3.34
	<i>zz</i>	2.29	6.25

低磁場側を分子 2 として、それぞれの分子に由来する ESR スペクトルの角度依存性より、Co 核の g , A , Q テンソルを決定した。実験的に決定した Co 核の磁気パラメータを Table 1 に示す。また、 ^{14}N 核 についても同様に単結晶 ^{14}N -ENDOR スペクトルの角度依存性より磁気パラメータを決定し、各種磁気パラメータをもとに Ni(II)OEP 結晶中における Co(II)OEP の歪んだ分子構造を明らかにした。分子 1 及び 2 の磁気パラメータの主軸方向は、互いにポルフィリン面内で座標軸を入れ替えたものであることから、分子 2 は分子 1 をポルフィリンに垂直な軸の周りに 90° 回転させたものに対応し、ポルフィリンの 4 つの窒素核がなす構造はひし形に歪んでいる。また、 ^{14}N 核の超微細結合テンソルの主軸座標系はポルフィリン面よりずれており、Co(II)OEP のポルフィリンはピロール環が波打つラッフル型歪み構造をしている。



低スピン d^7 配置の平面 4 配位 Co(II) 錯体において、基底状態の電子配置は $(d_{xy})^2(d_{xz})^2(d_{yz})^2(d_{z^2})^1$ であることが知られ、 g テンソルの大きな異方性や Co 核の超微細結合テンソルは、スピン - 軌道相互作用と、 d_{z^2} と d_{xz} , d_{yz} 間のエネルギー差に大きく依存することが示されている [5,6] が、電子構造と磁気パラメータの関係には未解明な点が多い。現在、最適化構造、及びラッフル構造を用いた DFT 計算を進めており、当日詳細を報告する。特に、B3LYP を用いたハイブリッド DFT 計算では、いずれも超微細結合定数におけるフェルミ接触相互作用項が過小に評価されるため、改善を検討している。

【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). [4] 金城茂盛、横倉直樹、松岡秀人他、分子構造総合討論会 2004、2A18(2004). [5] B. R. McGarvey, *Can. J. Chem.*, **53**, 2498-2511(1975). [6] W. C. Lin, *Inorg. Chem.*, **19**, 1072-1073(1980).