

銅 (II) オクタエチルポルフィリンの単結晶 CW-ESR/ENDOR 及び 量子化学計算による研究

(阪市大院理¹, ブリティッシュ・コロンビア大²) ○森展之¹, 岡内孝文¹, 豊田和男¹, 佐藤和信¹, 塩見大輔¹, Wei-Ching Lin², David H. Dolphin², the late Charles A. McDowell², 工位武治¹

【序】金属ポルフィリンは生体内で重要な役割を果たす化合物の基本構造をなす誘導体として、これまで多くの研究報告がされてきた^[1]。しかし、単結晶を用いて磁気テンソルを詳細に決定した例はほとんどなく、量子化学計算との比較もない。そこで我々は、反磁性の Ni (II) オクタエチルポルフィリン (以下 Ni(II)OEP) に、磁氣的に希釈した ⁶³Cu(II)OEP の単結晶 X-バンド cw-ESR/ENDOR スペクトルを観測し、⁶³Cu 及び ¹⁴N 核の磁氣的テンソルを精度よく決定し、分子が 4 回対称軸を持つことを示した(分子の点群は S_4 である)。今回、密度汎関数法を用いて ⁶³Cu 及び ¹⁴N 核の磁気パラメーターを計算したところ、実験結果を精度よく再現できた。また、メチン位水素の ¹H-ENDOR スペクトルの結晶座標系での角度変化を測定し、理論計算と合わせて超微細テンソルの解析を行った。

【実験及び計算条件】単結晶 X-バンド cw-ESR/ENDOR の測定は、Oxford 社製温度コントローラを用いて液体ヘリウム温度下、Bruker ESP300/350 で行った。密度汎関数法による磁氣的パラメーターの計算は ADF2005.01^[2]を用いた。構造最適化及び磁気パラメーターの計算には、計算コストの低減のため、 D_{4h} 対称の非置換 ⁶³Cu(II)ポルフィリンを用いた。エチル基置換が及ぼす ⁶³Cu 核、¹⁴N 核の磁気パラメーターへの影響は、無視できるほど小さいことが予備計算から分かっている。密度汎関数には LDA に VWN を、GGA に Becke88-Perdew86 を採用し、DZ、TZP、TZ2P の基底関数を用いて、非制限法による構造最適化を行った後、磁氣的テンソルを計算した。磁気テンソルの計算には、Zora 及び Pauli ハミルトニアンによる相対論効果を考慮した計算も行い、結果を比較した。

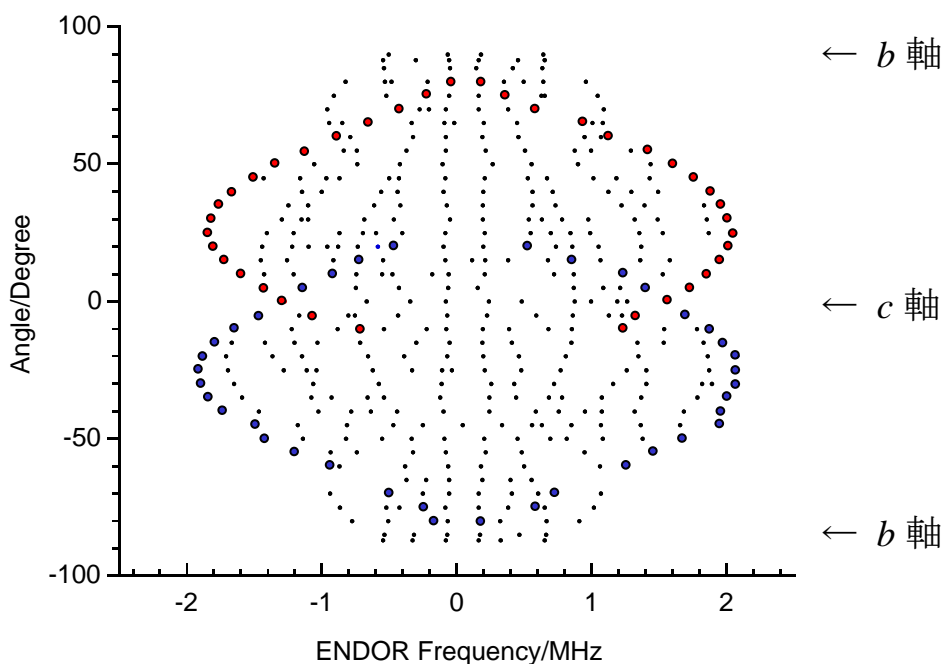


図1. ⁶³Cu(II)OEP の bc 面内の ¹H-ENDOR の共鳴位置の角度変化。フリープロトン共鳴周波数を中心に分裂幅をプロットした。2 種類のメチン位水素による共鳴は赤と青で示した。

【結果と考察】図1に¹H-ENDOR スペクトルの *bc* 面内での角度変化を示す。エチル基の水素核に由来する多くの¹H-ENDOR 遷移が観測された。メチン位の水素が最も大きな超微細構造定数を持つことが計算から予測されることと、ポルフィリン骨格の対称性を考慮することにより、メチン位水素を帰属した。¹H-ENDOR スペクトルは4回軸を持つ分子構造を反映して、2種類のメチン位水素が観測されている。同様に *ab*、*ca* 面内でも角度変化を観測し、メチン位水素の共鳴を帰属し、超微細構造テンソルの主軸及び主値を決定した。非制限法による

DFT の磁気テンソルの計算結果は、基底関数を大きくすることにより実験結果に近づく傾向が見られた。TZ2Pの基底を用いた計算結果を表1に示す。相対論効果を取り入れない計算では、⁶³Cu 核の超微細構造定数の等方性項以外は、*g* 値や ¹⁴N 核の磁気テンソルなどを精度よく再現した。負に大きな値を持つ等方性項の実験値が再現できなかったのは、⁶³Cu の核上のスピン密度を過小評価したためである。Pauli ハミルトニアンを用いて相対論効果を考慮した計算では、⁶³Cu 核の等方性項

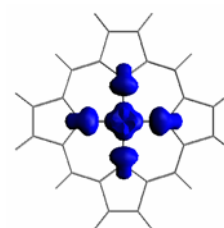
表1. 密度汎関数法による⁶³Cu(II)ポルフィリンの磁気パラメータの計算結果。非制限法により、基底関数はTZ2P。超微細構造定数及び核四極子相互作用の単位はMHz。

	実験値	非相対論	Scalar Zora	Scalar Pauli
<i>g</i> _∥	2.177	2.100	–	2.103
<i>g</i> _⊥	2.047	2.035	–	2.036
^{Cu} <i>A</i> _∥	-626.0	-591.0	-599.4	-643.5
^{Cu} <i>A</i> _⊥	-88.0	-3.1	-6.5	-49.2
^{Cu} <i>A</i> _{iso}	-267.0	-199.1	-204.1	-247.3
^{Cu} <i>Q</i> _∥	3.6	436	4.2	4.8
^{Cu} <i>Q</i> _⊥	-1.8	-2.3	-2.1	-2.4
^N <i>A</i> _{XX}	55.65	63.6	62.5	63.4
^N <i>A</i> _{YY}	43.62	49.0	48.3	49.2
^N <i>A</i> _{ZZ}	44.89	50.1	49.4	50.3
^N <i>A</i> _{iso}	48.05	54.2	53.4	54.3
^N <i>Q</i> _{XX}	-0.70	-0.63	-0.60	-0.61
^N <i>Q</i> _{YY}	0.85	0.93	0.93	0.92
^N <i>Q</i> _{ZZ}	-0.15	-0.30	-0.30	-0.31

を含めていずれの磁氣的テンソルもよく再現できた。*g* テンソルの主値は、自由電子の *g* 値 (2.002319) からのずれとして、相対論補正項、反磁性補正項、および常磁性補正項による各寄与を計算することで得られる。本計算ではどの方法でも実験値より小さい値が得られたが、これは最も寄与の大きい常磁性補正項を過小評価した結果であると考えられる。超微細構造定数の等方性項が大きな負の実験値を持つので、⁶³Cu の原子核上には大きな負のスピン密度がある。表2に、計算で得た⁶³Cu の軌道上のスピン密度分布を示す。⁶³Cu は *d* 軌道に正のスピン密度を持つ一方、スピン分極により *s* 及び *p* 軌道に負のスピン密度が誘起されていることと矛盾しない。以上のように、密度汎関数法による磁気テンソルの計算の結果は、相対論効果を取り入れることで、実験結果とよい一致を示した。現在、hybrid 型の B3LYP の汎関数を用いた計算及び⁶³Cu(II)オクタエチルポルフィリンの計算を進めており、当日は併せて発表する。

表2. 密度汎関数法による Cu(II)ポルフィリンの Cu 軌道上のスピン密度。基底関数は TZ2P。

相対論効果の考慮	スピン密度	<i>s</i> 軌道	<i>p</i> 軌道	<i>d</i> 軌道
なし	0.5240	-0.0091	-0.0053	0.5384
Scalar Pauli	0.5382	-0.0094	-0.0048	0.5523



- 【参考文献】 [1] D. Dolphin (Ed.), *The Porphyrins*, Academic Press, 1978.
 [2] ADF 2005.01, SCM.