

## ポルフィリン金属錯体の分子内, 分子間磁氣的相互作用の研究

A study of intra-and inter-molecular magnetic interaction of metalloporphyrin complexes

代表研究者 北海道大学理学部助手 藤井 浩  
Res. Instr., Dept. of Chem. Fac. of Sci., Hokkaido Univ.  
Hiroshi FUJII

The intramolecular and intermolecular magnetic interactions in metalloporphyrin  $\pi$ -cation radical complexes were investigated by using absorption spectra, NMR, ESR, and solid state magnetic susceptibility measurements. The monomeric nature of porphyrin  $\pi$ -cation radical complexes at low temperature were confirmed by low temperature absorption and NMR spectra measurements. The NMR measurements indicated that the meso-substituted porphyrin complex has an unpaired electron in an  $a_{2u}$  radical orbital and the pyrrole-substituted porphyrin complex has an  $a_{1u}$  radical character. The solid state magnetic susceptibility measurements of the monomeric copper (II) porphyrin  $\pi$ -cation radical complexes showed that the intramolecular spin coupling in the former was weak antiferromagnetic, and in the latter it was strong ferromagnetic. The notable difference can be explained by the differences of the spin densities at the pyrrole nitrogen atoms in both radical orbitals. All of these results suggest that the spin interaction can be controlled by the position of porphyrin substituents.

The intermolecular spin interactions between porphyrin  $\pi$ -cation radicals were also studied by using meta-substituted and para-substituted bisporphyrin  $\pi$ -cation radical complexes. The absorption spectra measurements demonstrated the formation of bis-porphyrin  $\pi$ -cation radical complexes. The solid state magnetic susceptibility measurements suggested that the former complex has weak magnetic interaction between porphyrin  $\pi$ -cation radical spins and the latter has weak antiferromagnetic interaction.

### 研究目的

ヘム蛋白質, ヘム酵素は, その活性中心にヘムと呼ばれるポルフィリン鉄錯体を持ち, 生体内において酸素運搬, 薬物代謝, ATP合成など多くの機能を担っている。このようなヘム蛋白質, ヘム酵素の多様な機能は, ヘムの特異な電子構造によると考えられているが, しかしこれまでの研究はヘモグロビンなど一部の蛋白質を除き, その機能を分子レベルで理解するまでには至っていない。これらヘム蛋白質, ヘム酵素の機能の多様性を分子レベルで解明することができれば, ポルフィリン金属錯体を使った新しい機能性材料を分子設計するための有用な知見を与える。本研究では, 多くのヘム蛋白質, ヘム酵素の反応中間体であるポルフィリン $\pi$ -カチオンラジカルに着目し, その電

子状態および磁氣的性質の解明を行った。

ポルフィリン $\pi$ -カチオンラジカルは, ポルフィリン環が一電子酸化を受けると生成し, 多くのヘム酵素の反応中間体として存在する。また, 光合成における重要な中間体と考えられている。通常ヘム酵素においては中心に鉄が存在し, ポルフィリンラジカル電子と磁氣的相互作用していることが知られている。ポルフィリン $\pi$ -カチオンラジカルは, 通常の有機ラジカルに比べ比較的安定なものが多く, 最近注目を集めている有機磁性体の有力な材料になると考えられる。特に, 中心金属の未対電子との強磁性的相互作用は, 磁性材料としての可能性を大きくする。本研究では, ポルフィリン $\pi$ -カチオンラジカルの分子内, 分子間磁氣的相互作用について以下の点に着目し研究を行っ

た。

(1) ラジカル軌道の影響 ポルフィリン  $\pi$ -カチオンラジカルのラジカル電子が占有する軌道は、分子軌道計算により  $a_{1u}$ ,  $a_{2u}$  の2種類あることが予測され、実験的にも証明された。しかしこれら軌道の磁氣的性質、特に中心金属の対電子との磁氣的相互作用については不明である。そこで、ラジカル占有軌道の違いが磁氣的性質に及ぼす影響について検討した。

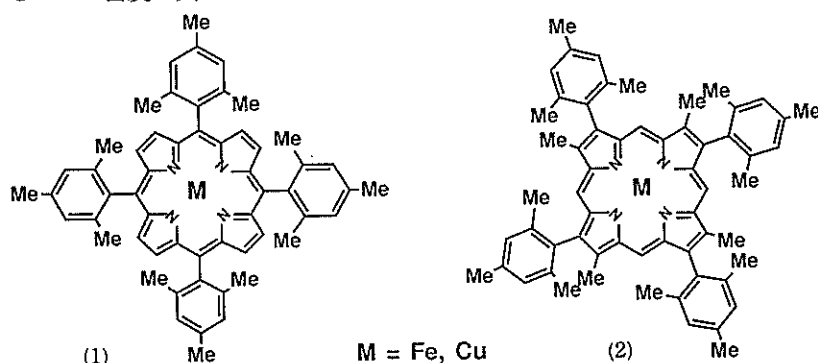
(2) 分子間相互作用への拡張 機能性材料を分子設計するためには、分子一つでの性質を分子集合体での性質に拡張することが重要である。そこで(1)の研究で得られた知見を基に、ポルフィリン-ポルフィリン間の磁氣的相互作用について検討した。

## 研究経過

### 1. ラジカル軌道の影響

ポルフィリン  $\pi$ -カチオンラジカルのラジカル電子が占有する軌道は、 $a_{1u}$ ,  $a_{2u}$  の2種類ある。分子軌道計算により、これら軌道は、ポルフィリン環上に分布するスピン密度が異なることが示され

図見0101



まず、これらポルフィリン  $\pi$ -カチオンラジカルが2量化しないことを確かめた。鉄錯体を有機過酸で酸化し、ポルフィリン  $\pi$ -カチオンラジカルを生成させた。吸収スペクトル、NMRの測定より2量化していないことが明らかになった。銅錯体においても、ポルフィリン  $\pi$ -カチオンラジカルは2量化していないことが確かめられた。

NMR スペクトルの詳細な解析より、メソ位にメシチル基を導入したポルフィリン(1)は、ラジカル電子が  $a_{2u}$  軌道を占有し、ピロール位に導入

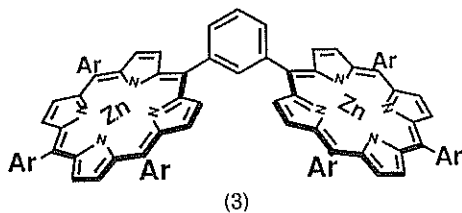
している。 $a_{1u}$  軌道は、ピロール炭素上に多くのスピが存在し、 $a_{2u}$  軌道は、ピロール窒素上とピロールとピロールを結ぶメチン炭素上(メソ炭素)に多くのスピをもつ。ポルフィリン  $\pi$ -カチオンラジカルのラジカル占有軌道は、ポルフィリン骨格周辺の構造の影響を受けやすく、実際ヘム酵素内では、わずかな構造の違いによりラジカル占有軌道を変化させていると考えられている。そこで本研究ではまず、ポルフィリン環まわりの置換基の位置を変えることによりラジカル占有軌道を変化させることを試みた。置換位置としてメソ位に導入したポルフィリン(1)とピロールに導入したポルフィリン(2)を合成した。従来よりポルフィリン  $\pi$ -カチオンラジカルは、2量化しその電子構造の解明を困難にしてきた。そこで本研究では、置換基として立体的にかさ高い2, 4, 6-トリメチルフェニル基(メシチル基)を導入し2量化を防いだ。中心金属として鉄、銅イオンを導入し、そのポルフィリン  $\pi$ -カチオンラジカルの電子構造、磁氣的性質を検討した。

したポルフィリン(2)は、 $a_{1u}$  軌道にラジカル電子が存在することが明らかとなった。これは、ポルフィリン環の置換基の部位という外的因子によりラジカルの占有軌道を制御できることを示した。

そこでさらにこれらラジカル錯体の磁氣的性質について検討した。銅ポルフィリン  $\pi$ -カチオンラジカルを合成し、結晶化を行い精製した。得られた多結晶ラジカル錯体について、ESR、磁化率の温度変化を測定した。その結果、ラジカル電子が  $a_{2u}$  軌道にある錯体(1)では、ラジカル電子と銅の

不対電子が強磁性相互作用していることが明らかとなった。スピンハミルトニアンからの理論的計算との比較により  $J = +1000 \text{ cm}^{-1}$ , すなわち強磁性状態が基底にあり, 反磁性状態は  $1000 \text{ cm}^{-1}$  エネルギー的に高い状態にあることが分かった。これは, 非常に強い強磁性相互作用であり, この錯体の場合室温付近でさえ, ラジカル電子と銅の不対電子が強磁性相互作用していることを示している。一方ラジカル電子が  $a_{1u}$  軌道にある錯体 (2) では, 銅とラジカル電子が反磁性相互作用していることがわかった。同様な理論的解析により  $J = -120 \text{ cm}^{-1}$  と弱い反磁性相互作用であることが分かった。これは, 先の 1 の強磁性相互作用とは対象的であり, ラジカル占有軌道が異なることで磁氣的相互作用が逆転するという興味深い結果が得られた。先に示したようにラジカル占有軌道は, ポルフィリン骨格の置換基の位置で制御できるので, この結果は, 置換基の部位により中心金属とポルフィリン  $\pi$ -カチオンラジカルの磁氣的相互作用を制御できることを示唆した。

これらの磁氣的相互作用の違いは, ラジカル軌道のスピン分布の違いによると考えられる。 $a_{1u}$  軌道ではピロール窒素上はノードでスピン密度がないが,  $a_{2u}$  軌道ではピロール窒素上に大きなスピン密度がある。中心金属とポルフィリンラジカルの相互作用はピロール窒素を通じ行われるの

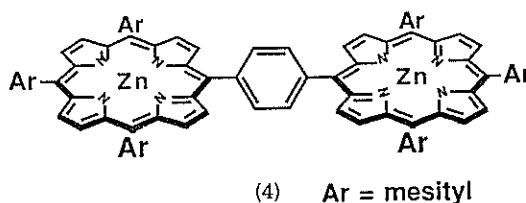


(3) と (4) の酸化還元電位の測定を行った。(3), (4) 共に可逆的に酸化還元できることがわかった。また, ポルフィリン環がつながることによる酸化還元電位の大きな変化は起こらなかった。そこで酸化過程を明かにするため化学的酸化を行い, 吸収スペクトルの変化を測定した。その結果, 二つのポルフィリン環は, 酸化剤の添加に伴い一つずつ順次酸化されていくことが分かった。最終的に

で,  $a_{2u}$  軌道のラジカルは中心金属と大きな相互作用をもてる。銅の  $d$  電子 ( $b_{1g}$ ) と  $a_{2u}$  ラジカルは直交するので, 交換相互作用により強磁性相互作用が基底状態になる。これが 1 の非常に強い強磁性相互作用を導いたと考えられる。一方,  $a_{1u}$  軌道はピロール窒素上にスピン密度がないので銅の  $d$  電子との相互作用が起こりにくい。そのため 1 に比べ 2 の  $J$  が小さくなったと考えられる。反磁性相互作用については, ポルフィリン環の若干の歪み, またそれによるピロール窒素上での負のスピン生成によると考えられる。

## 2. 分子間相互作用への拡張

1. で得られた分子内強磁性相互作用を分子間に拡張するため, ポルフィリン環をベンゼン環でつなぎ, ポルフィリン  $\pi$ -カチオンラジカル間の磁氣的相互作用について検討した。ポルフィリンは, 先の研究で中心金属と強い強磁性相互作用を示すメソ位置換型のものを用いた。もし, ポルフィリンラジカル間で強磁性相互作用を得ることができれば, 多次元の強磁性相互作用をもつ錯体を得ることができる。構造上の相関を見るためベンゼン環のメタ (3), パラ (4) 置換体を合成した。1 の研究同様, 2 量化を防ぐためポルフィリン環には立体的にかさ高いメシチル基を導入した。ラジカル間のみ相互作用を見るため, 中心金属は反磁性の亜鉛を導入した。



2 等量の酸化剤により二つのポルフィリンが酸化されたポルフィリン  $\pi$ -カチオンラジカルを生成することが分かった。

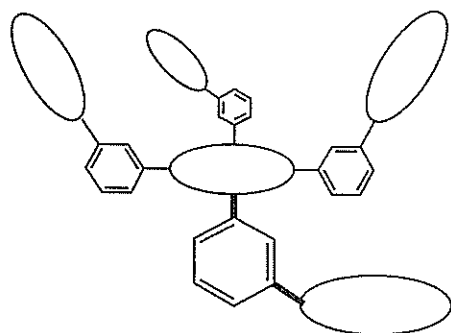
そこでその磁氣的性質を検討するため, ラジカル錯体を再結晶で単離した。得られたラジカル錯体の磁化率の温度変化を測定した。その結果, (3) では二つのポルフィリンラジカル電子が弱い磁氣的相互作用をもっていること, (4) では弱い反磁

性相互作用をしていることが示唆された。

## 研究成果

1. ポルフィリン環にメシチル基を導入することでポルフィリン $\pi$ -カチオンラジカルの2量化を防ぐことができた。これにより、ポルフィリン $\pi$ -カチオンラジカルの電子構造、中心金属とラジカル電子の分子内磁氣的相互作用を解明することができた。その結果、ポルフィリン環の置換基の部位によりラジカル占有軌道を制御できること、ラジカル軌道が異なるとその磁氣的相互作用も大きく変化することが明らかとなった。この結果は、ポルフィリン置換基の部位により分子内磁氣的相互作用を制御できることを示し、ポルフィリンラジカルを使った磁性材料の分子設計に重要な知見を与えることができた。

2. ポルフィリン環をベンゼン環でつなぎ、そのポルフィリンラジカル錯体の合成に成功した。得られたラジカル錯体は、メシチル基により2量化を阻害することができた。その磁氣的相互作用について検討した結果、メタ位で結合したポルフィリンラジカル同士は弱い磁氣的相互作用をしていること、パラ位で結合したポルフィリンラジカルは弱い反磁性的相互作用していることが示唆された。

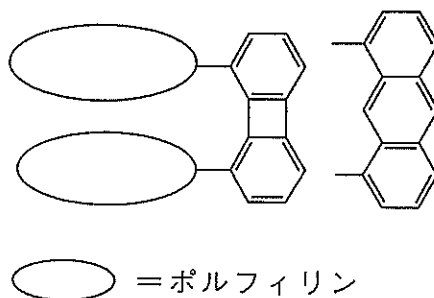


## 今後の課題と発展

(3),(4)のポルフィリンラジカル錯体は、純度の問題で詳細な磁氣的相互作用の解析をすることができなかった。この点は今後精製法を改良し、解明していく必要がある。

ポルフィリンラジカル錯体を集積し強磁性体へと発展するには、本研究をさらに多次元に拡張する必要があると考える。本研究では、分子内、1次元的なポルフィリン間の磁氣的相互作用における強磁性的相互作用の構造因子の一部を明らかにすることができた。そこでさらに本研究の結果をまとめる意味で、(3)のポルフィリンの中心金属として銅を導入し、5重項基低状態のラジカル錯体になるか検討する必要があると考える。

さらに実際の材料へと発展させるには、2次元、3次元的な相互作用の機構について解明していく必要がある。現在、2次元的なモデルとしてポルフィリン環をメタ結合で平面的につないでいくことを考えてみる。中心金属に銅を用い、スピ多重度の蓄積が平面的に起こるかをみる。また、3次元的な相互作用のモデルとして、ポルフィリン環を縦方向に集積した錯体を合成することを考えている。このモデル錯体を用い、磁氣的相互作用に対するラジカル軌道の影響、ポルフィリン環の距離の影響など検討し、強磁性相互作用のための構造因子を解明していく予定である。



## 発表論文リスト

- 1) Hiroshi Fujii and Kazuhiko Ichikawa: Preparation and Characterization of an  $A_{1u}$  Oxoiron (IV) Porphyrin  $\pi$ -Cation Radical Complex. *Inorg. Chem.* **31**, 1110-1112. (1992).
- 2) Hiroshi Fujii: Characterization and Intermolecular Spin Coupling of Monomeric

$A_{1u}$ -Copper (II) Porphyrin  $\pi$ -Cation Radical. *Inorg. Chem.* 印刷中 (1993).

- 3) Hiroshi Fujii: Effects of the Electron-Withdrawing Power of Substituents on the Electronic Structure and Reactivity in Oxoiron (IV) Porphyrin  $\pi$ -Cation Radical Complexes *J. Am. Chem. Soc.* 投稿中.