

サンドイッチ型ポルフィリン系二量体の励起電子構造と磁気円二色性

(北里大理) ○関口圭美・嶋本章吾・松沢英世・岩橋楨夫

【序】 π 共役分子がつくる二量体の励起状態には、電荷共鳴(CR)状態が深く関与し、その光物理化学過程に重要な役割をしている。本研究室では、環状 π 共役分子であるポルフィリン系分子が金属イオンを中心にサンドイッチ型に結合した D_{4d} 対称性の二量体の励起電子構造の解明を行っている。二量体の励起電子構造は、励起子共鳴(ER, Exciton Resonance)状態と電荷共鳴(CR, Charge Resonance)状態の量子力学的混合で記述され、その具体的な電子構造の解明には、磁気円二色性(MCD)スペクトルの解析が必要である。本研究はポルフィリンのメソ位が窒素原子に置換したポルフィラジンの作るZr(IV)サンドイッチ型二量体に注目し、種々ポルフィリン系二量体(ポルフィリン、ポルフィラジン、フタロシアニン)の励起電子構造を総括的に解明した。

【実験】 本研究で用いたポルフィリン系二量体の模式図と二量体を構成するポルフィリン骨格の構造を図1に示す(TPP = 5, 10, 15, 20-テトラフェニルポルフィリン, OEP

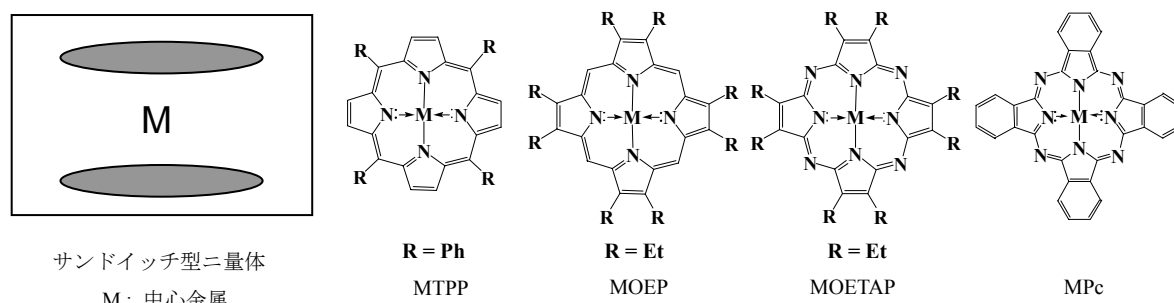


図1 サンドイッチ型二量体と各種ポルフィリン骨格

= 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチルポルフィリン, OETAP = 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチルテトラアザポルフィリン(オクタエチルポルフィラジン), Pc = フタロシアニン)。これら分子がつくるサンドイッチ型二量体: Zr(TPP)₂, Zr(OEP)₂, Zr(OETAP)₂, Lu(Pc)₂⁻の合成を文献の方法を必要に応じ適宜改良して行ない、精製後、電子吸収スペクトル(AB)および磁気円二色性(MCD)スペクトルの測定を行なった。

【結果・考察】 図2はポルフィリン系二量体(Zr(TPP)₂, Zr(OEP)₂, Zr(OETAP)₂, Lu(Pc)₂⁻)の電子吸収スペクトルをMCDスペクトルとともに示したものである。単量体のスペクトルは示していないが、フタロシアニン二量体(Lu(Pc)₂⁻)は可視部にQ₁, Q₂と呼ばれる二量体に特徴的な吸収帯を示す。これは、単量体のQ₀₀帯が二量体になることで大きく分裂して現れたもので、Q₁帯で観られるMCDは+A項に+A項が重なって現われ、Q₂帯では+A項に-B項が重なって現れる。このMCDのFaradayパラメータの解析から、Q₁帯(CR状態)は、Q₂帯(ER状態)と共鳴相互作用によって電子の非局在化による混ざり合いを起こして遷移強度を得ていることが明らかである。フタロシア

ニン二量体に比べポルフィリン二量体 ($Zr(TPP)_2$, $Zr(OEP)_2$) の電子吸収, MCDスペクトルは非常に複雑である。特徴的なのは、CR状態に帰属される近赤外部のQ'帯は遷移強度も弱くブロードで、MCDシグナルはフタロシアニン二量体とは全く異なるパターンを示すことである。また、Q''帯についてはその帰属すら明らかでない。今年度、新たにポルフィラジン二量体 $Zr(OETAP)_2$ を合成し、MCDスペクトルを測定し、理論的な考察を行ったところ、その問題を解決することができた。ポルフィラジン二量体

$Zr(OETAP)_2$ は、可視部のQ帯が二量体になると大きく明瞭に分裂するという特徴をもち、Pc二量体と類似している。また、ポルフィリン二量体に類似した特徴もっており、近赤外部に弱い幅広な吸収帯を示す：すなわち、ポルフィリン二量体とPc二量体の特徴を併せもっている。重要な知見は、ポルフィラジン二量体のMCDはQ₁帯：+A項(+B), Q₂帯：-B項(+A)で、Faradayパラメータの解析からQ₁帯：ER状態, Q₂帯：CR状態に帰属され、Pc二量体とは逆の結果を与えたことである。

Through-space / Through-metal 相互作用を考慮した環の間の共鳴積分の評価によって理論的考察を行った。ポルフィリン二量体に関して、明確に帰属が行われていなかったQ''バンドは second-lowest HOMO (a_{2u})からのCR状態(CR₂)に帰属することができ、ポルフィリン二量体はCR₁, CR₂状態がスペクトルに分裂して観測されるという点で、その励起電子構造がポルフィラジン二量体と類似していることが解った。これは、ポルフィリン単量体の場合に偶然縮重していた a_{1u} , a_{2u} 軌道が、二量体となったときに中心金属の空軌道を通じたThrough-metal相互作用によって a_{2u} 軌道だけが選択的に安定化し、その結果、二量体の電子構造がポルフィラジン二量体に近づいたと考えることができる。すなわち、単量体 a_{2u} 軌道の相対的なエネルギー準位によってポルフィリン系二量体の励起電子構造は特徴付けることができた。

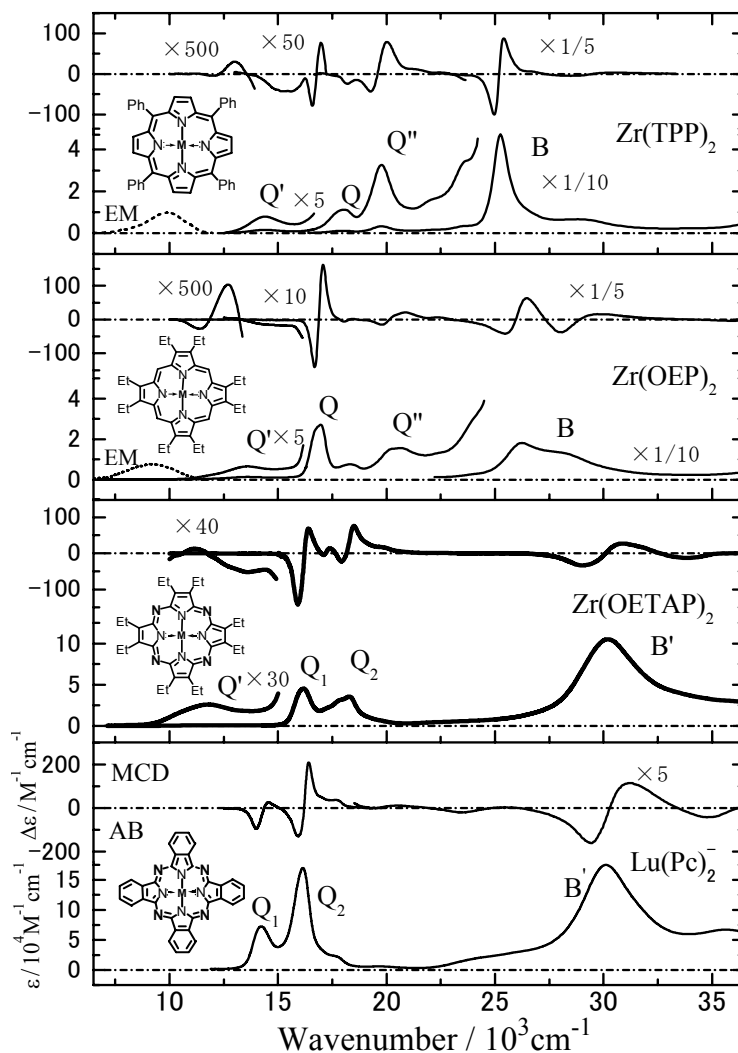


図2 サンドイッチ型ポルフィリン系二量体の電子吸収 (AB), MCD スペクトル(図中の構造は二量体の構成単位であるモノマーを示す)