

ポルフィリン系分子二量体の電荷共鳴状態と共鳴ラマンスペクトル

(北里大院・理) ○関口圭美・松沢英世・岩橋槇夫

【序】サンドイッチ型ポルフィリン二量体は、光合成活性中心クロロフィル二量体のモデル分子である。このような π 共役分子がつくる二量体の励起状態には、電荷共鳴 (Charge Resonance, 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果たしている。我々は、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

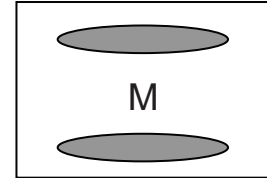


図1. サンドイッチ型二量体
M: 中心金属

した D_{4d} 対称性の二量体 (図1) の具体的な励起電子構造を解明する目的で、磁気円二色性(MCD) スペクトルの解析を行っている。本研究では、MCDスペクトルにおいて、フタロシアニン二量体とそのキャラクターが大きく異なるポルフィリン、ポルフィラジン二量体の最低電荷共鳴吸収帯の遷移強度獲得に寄与する振動モードを共鳴ラマンスペクトル測定から明らかにした。

【実験】ポルフィリン系分子である TPP (5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリン)、OEP (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、ポルフィラジン) がつくるサンドイッチ型二量体は、文献を基に必要に応じ適宜改良して合成し、十分に精製した。また、電子吸収(AB) スペクトル、MCD スペクトルおよび共鳴ラマンスペクトルの測定を行なった。

【結果と考察】図2はポルフィリン系分子二量体 $Zr(OETAP)_2$ 、 $Zr(OEP)_2$ 、 $Zr(TPP)_2$ の電子吸収(AB)、MCDスペクトルである。二量体の励起電子構造は、励起子共鳴(ER, Exciton Resonance)

状態とCR状態の量子力学的混合で記述され、具体的な電子構造はThrough-metal相互作用によって影響を受けたsecond-highest占有 a_{2u} 軌道の相対的なエネルギーによって統一的に説明することができる。しかし、最高占有 a_{1u} 軌道からの電荷共

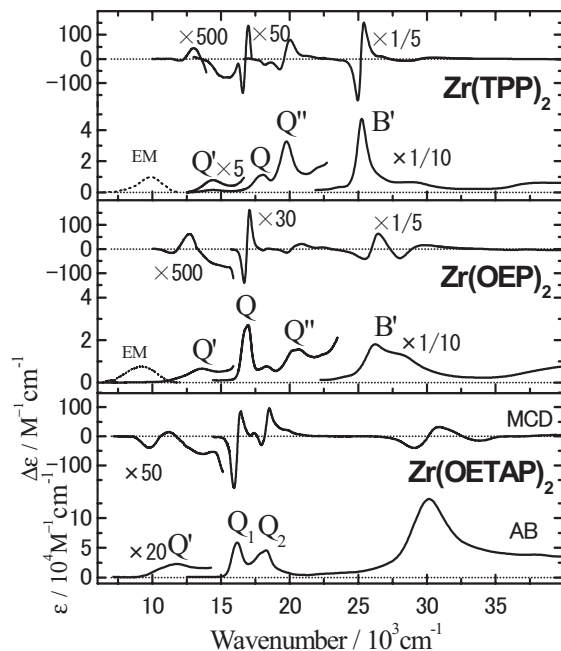


図2. サンドイッチ型二量体の
AB, MCD スペクトル

表 1. 基準振動
(D_{4h}とD_{4d})

Monomer	D _{4h}	→	D _{4d}	Dimer
B _{1g} , B _{2g}		→		E ₂
A _{1u}		→		A ₂ , B ₁
A _{2u}		→		A ₁ , B ₂
E _g		→		E ₁ , E ₃

鳴吸収帯(Q'帯)の極大位置で観られるMCDには、低エネルギー側から、その符号が+から-に変化するシグナル(=逆A項)の寄与が考えられ、その遷移強度獲得には振動の関与が示唆された。

表1は単量体(D_{4h})が二量体(D_{4d})になるときに起こる基準振動の変化を示しており、二量体のラマン活性バンドはE₂, A₁, E₃である。785 nm, 633 nm, 532 nmレーザー励起による共鳴ラマンスペクトルの測定を行い、二量体からの蛍光が観測されないZr(OETAP)₂のRaman線を中心に具体的な振動

モードについて考察した(表2)。特徴的なRaman線は、768cm⁻¹と1524, 1307, 1031cm⁻¹に観られた。768cm⁻¹は最高占有a_{1u}軌道どうしの引力から生じるポルフィラジン環A_{2u}面外振動に帰属でき、二量体のA₁アコーディオンモードを誘起し、Q'帯に遷移強度を与える重要なモードであると考えられる。1524, 1307, 1031cm⁻¹のポルフィラジン環B_{1g}, B_{2g}モードは、二量体E₂モードに帰属でき、励起状態で起こるJahn-Teller変形に関与する振動モードと捉えることができる。これらの振動が、電荷共鳴状態二量体の分子間相互作用を変調し、遷移強度を与える振動モードであると考えられる。

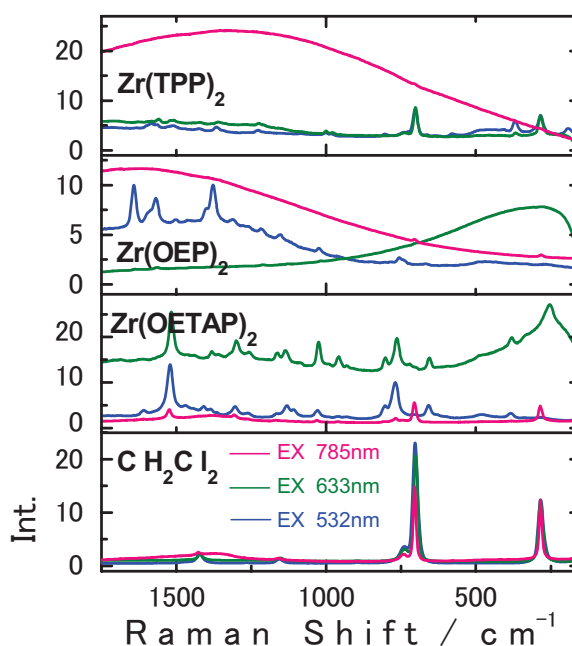


図1. サンドイッチ型ポルフィリン系分子二量体の共鳴ラマンスペクトル

表 2. 基準振動と共鳴ラマンスペクトルの帰属

Vibration mode Dimer (D _{4d})	Vibration mode Porphyrinoid ring (D _{4h})	Zr(OETAP) ₂ / cm ⁻¹	Zr(OEP) ₂ / cm ⁻¹	Zr(TPP) ₂ / cm ⁻¹
		EX 785nm	EX 532nm	EX 532nm
A ₁	A _{2u} (Pry fold) _{sym}	768	757	580
E ₂	B _{2g}			
E ₂	v ₃₁ v(C _β -Y) _{asym}	1031	1025	3094
E ₂	B _{1g}			
E ₂	v ₁₂ v(Pry half-ring) _{sym}	1307		
E ₂	B _{1g}			
E ₂	v ₁₁ v(C _β -C _β)	1524	1569	1512