

## サンドイッチ型ポルフィリン二量体の磁気円二色性

(北里大院理) 嶋本 章吾, 松沢 英世, 岩橋 槇夫

【序】 $\pi$  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  $\pi$  共役分子であるポルフィリン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。電子構造の具体的な解明には、金属イオンを Zr(IV) から Ce(IV), Th(IV)へと変化させた際の二量体の磁気円二色性(MCD)と CR 吸収帯で観られる共鳴ラマンスペクトルの解析が必要であり、本研究では、Zr(IV)および Ce(IV)ポルフィリン二量体の合成と分光学的測定を計画した。また、分子軌道計算結果を基に二量体の励起電子構造の理論的考察を行った。

【実験】Zr(TPP)<sub>2</sub>, Zr(OEP)<sub>2</sub>, Ce(TPP)<sub>2</sub>, Ce(OEP)<sub>2</sub> (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)の合成は文献の方法を参考に適宜改良して行なった。各二量体について吸収, MCD スペクトルの測定を行なった。

【結果・考察】Zr(IV), Ce(IV), Th(IV)ポルフィリン二量体は、近赤外部から近紫外部にかけて  $Q'$ ,  $Q$ ,  $Q''$ ,  $B$  とよばれる二量体に特徴的な吸収帯を示す。 $Q'$ ,  $Q''$  帯は CR 状態に、 $Q$ ,  $B$  帯は励起子共鳴(ER)状態に帰属されるが、最も低エネルギーに観測される  $Q'$  帯はポルフィリン面間距離を反映して、面間距離の減少とともに明瞭な低エネルギーシフトを示す。Zr(IV)二量体は  $Q'$  帯が最もよく分離した吸収スペクトルを示す。図 3 は Zr(TPP)<sub>2</sub> の可視・紫外吸収, MCD スペクトルを計算結果とともに示したものである。 $E_1$  は  $D_{4d}$  対称性のもと許容,  $E_3$  は禁制状態である。図 1 は  $D_{4h}$  対称性をもつポルフィリンの HOMO である  $a_{1u}$ ,  $a_{2u}$  軌道と LUMO である  $e_g$  軌道が  $D_{4d}$  対称性になった時に起こる軌道の分裂を表した模式図である。ポルフィリンのフロンティア軌道  $e_{gx(y)}$  および  $a_{1u}$ ,  $a_{2u}$  は  $D_{4d}$  対称性のもと  $e_g$  軌道は  $e_1, e_3$  に、 $a_{2u}$  は  $a_1, b_2$  に、 $a_{1u}$  は  $a_2, b_1$  に分裂し、これら分裂幅は  $2\beta$  で表すことができる。この  $\beta$  はポルフィリン環同士の面間距離に依存し、面間距離の減少とともに増大する。図 2 は DV- $X\alpha$  分子軌道計算で得られた ZrP<sub>2</sub> (P:ポルフィン)の分子軌道エネルギー準位図を示したものである。

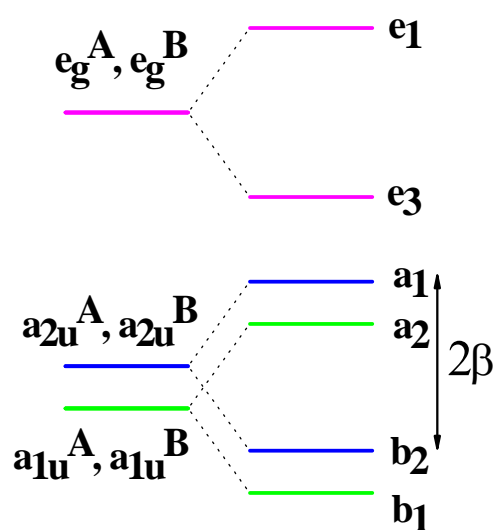


図1  $D_{4d}$ 対称性における軌道の分裂

23e<sub>1</sub>, 22e<sub>3</sub> 軌道(e<sub>g</sub> 軌道に由来)および 7a<sub>2</sub>, 7b<sub>1</sub> 軌道(a<sub>1u</sub> 軌道に由来)は面間距離が減少するにつれて分裂幅が増大するが、19a<sub>1</sub>, 17b<sub>2</sub> 軌道(a<sub>2u</sub> 軌道に由来)の分裂幅に関しては全く逆の傾向が観られ、軌道のエネルギーの逆転が起こる。これは面間距離が増大すると 20a<sub>1</sub> 軌道の急激なエネルギー低下がもとになって 19a<sub>1</sub> 軌道のエネルギー

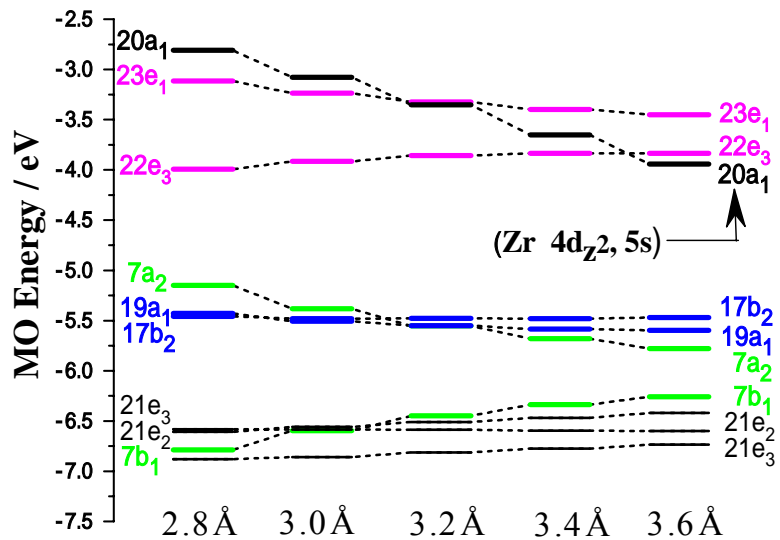


図2 ZrP<sub>2</sub>のDV-X $\alpha$  分子軌道エネルギー

を低下させたためである。20a<sub>1</sub> 軌道は中心金属 Zr(IV)の 4d<sub>z<sup>2</sup></sub> および 5s 軌道が主成分の軌道であり、Zr(IV)イオンの空軌道(4d, 5s)は、ポルフィリンの空  $\pi$  軌道とエネルギー的に近く、ポルフィリンの  $\pi$  軌道間に働く Through-space 相互作用に影響していると捕らえることができる。この Through-metal 相互作用をあらわに考慮することで実測の吸収スペクトルの位置と遷移強度を詳細に再現することができ、MCD スペクトルの解析に発展させることが可能になった：B(4<sup>1</sup>E<sub>1</sub>)とQ<sub>00</sub>(2<sup>1</sup>E<sub>1</sub>)で明瞭な A 項が観測され、振電バンドであるQ<sub>01</sub>(2<sup>1</sup>E<sub>1</sub>), Q''<sub>01</sub>(3<sup>1</sup>E<sub>1</sub>)で観測される MCD も A 項である(全対称 breathing mode の関与)。しかしQ'(1<sup>1</sup>E<sub>1</sub>)の裾野で観測される B 項(1<sup>1</sup>E<sub>3</sub> : 13 $\times$ 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>, -B,  $\Delta\epsilon > 0$ ; 1<sup>1</sup>E<sub>1</sub> : 15 $\times$ 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>, +B,  $\Delta\epsilon < 0$ )には、2 枚のポルフィリン間のアコーディオンモードや捻れ振動(torsional mode)の関与が示唆される。共鳴ラマンスペクトルの測定を行い、電荷共鳴状態で誘起される振動モード(ポルフィリン間の相互作用を変調する振動モード)を明らかにする予定である。

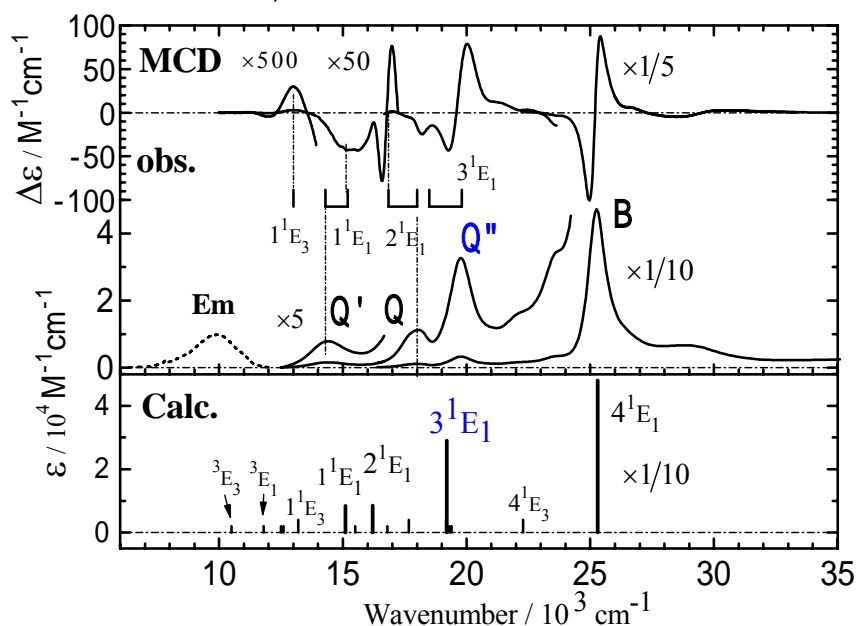


図3 Zr(TPP)<sub>2</sub> の吸収, MCDスペクトルと計算結果