

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

(北里大院理) 嶋本 章吾, 松沢 英世, 岩橋 槇夫

【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：二量体のポルフィリン系分子の面間相互作用は、中心金属のイオン半径の大きさに起因する面間距離の違いや金属空軌道の特性的違いにより特徴づけられるが、このとき電子スペクトルの吸収帯で観測される MCD のキャラクターの解析から遷移強度の起源について探ることができ、電子構造解明のための重要な知見を得ることができる。本研究は、種々ポルフィリン系二量体の吸収および MCD スペクトルを測定、解析し、これら二量体の励起電子構造を明らかにすることを目的とする。

【実験】 図 1 は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表したものである(TPP = 5, 10, 15, 20-テトラフェニルポル

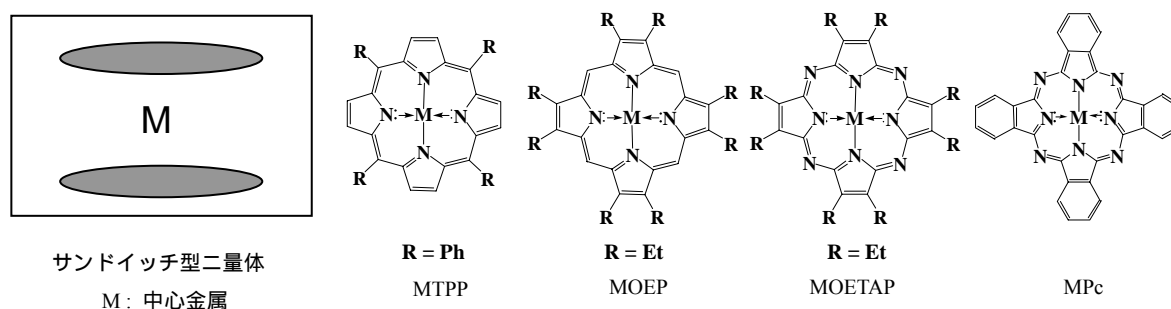


図 1 サンドイッチ型二量体と各種ポルフィリン骨格

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(オクタエチルポルフィラジン), Pcp = 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: $Zr(TPP)_2$, $Zr(OEP)_2$, $Zr(OETAP)_2$, $Lu(Pcp)_2^-$ 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 ($Zr(TPP)_2$, $Zr(OEP)_2$, $Zr(OETAP)_2$, $Lu(Pcp)_2^-$) 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。単量体金属錯体のスペクトルは示していないが、フタロシアニン、ポルフィラジン分子

の場合、可視部に観られる Q 帯の遷移強度が大きく、近紫外部に観られる B 帯と同程度に大きな振動子強度をもつのが特徴である。一方、ポルフィリン分子では Q 帯の遷移強度は B 帯の $\sim 1/10$ 程度ではない。フタロシアニン二量体 ($\text{Lu}(\text{Pc})_2^-$) は可視部に Q_1, Q_2 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 Q_{00} 帯が二量体になることで大きく分裂して現れたもので、 Q_1 で観られる MCD は $+B$ 項に $+A$ 項が重なって現われ、 Q_2 帯では $+A$ 項に $-B$ 項が重なって現れている。この MCD のキャラクターの解析から、CR 状態に帰属される Q_1 バンドは、ER 状態に帰属される Q_2 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、ポルフィラジン二量体の Q_1, Q_2 帯においても非常に類似した MCD が観測されているのが分かる。一方、ポルフィリン二量体 ($\text{Zr}(\text{TPP})_2, \text{Zr}(\text{OEP})_2$) では、低エネルギー側から Q', Q, Q'' と呼ばれる吸収帯を示し、フタロシアニン二量体に比べ非常に複雑な MCD を示す。ポルフィリン二量体の励起電子構造は $\text{Zr}(\text{IV})$ の空軌道を介した through-metal 相互作用をあらわに考慮することで実測を再現することができ、 Q', Q'' 帯を CR 状態、 Q 帯を ER 状態に帰属した (いずれも D_{4d} 対称性のもとで許容の E_1 状態) (1)。しかしポルフィラジン二量体で $10\text{-}15 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ にかけて観測される弱くブロードな吸収帯 ($\epsilon = 870 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) は、その MCD のキャラクターも含めてポルフィリン二量体の Q' バンドに酷似している ($\text{Zr}(\text{TPP})_2 : \epsilon = 1560 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}, \text{Zr}(\text{OEP})_2 : \epsilon = 1300 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)。フタロシアニン二量体の場合、 Q_1 帯よりも低エネルギー領域には禁制の E_3 状態しか存在しないという結果が得られており、これはポルフィリン二量体における帰属と矛盾した結果を与える。 E_3 状態に対する vibronic の効果による寄与も含め、 $\text{Zr}(\text{OETAP})_2$ についても分子軌道理論に基づいた理論的解析を行い、ポルフィラジン二量体も含めたポルフィリン系二量体の励起電子構造について考察を行う。

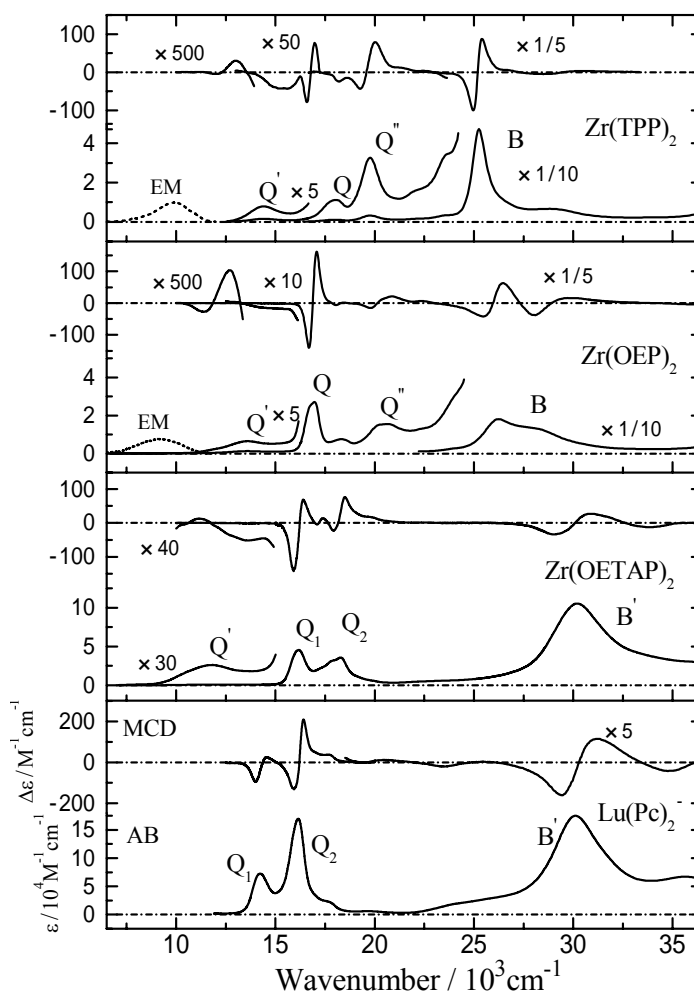


図2 サンドイッチ型ポルフィリン系二量体の電子吸収(AB), MCD スペクトル

(1) 嶋本 章吾, 松沢 英世, 岩橋 槇夫 分子構造総合討論会 2005 講演要旨集 1P154