

氏名・(本籍)	いし い かず ゆき 石 井 和 之
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理博第1470号
学位授与年月日	平成8年3月26日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科、専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻
学位論文題目	時間分解ESRによるポルフィリン、フタロシアニン 励起三重項状態の研究
論文審査委員	(主査) 教授 伊 藤 攻 教授 安 積 教授 手 老 教授 山 内 教授 徹 省 教授 三 清 教授 語

論 文 目 次

- 第1章 序論
- 第2章 実験
- 第3章 理論
- 第4章 ポルフィリン、フタロシアニンモノマーの励起三重項状態
- 第5章 ポルフィリン、フタロシアニンダイマーの励起三重項状態
- 第6章 総括

論文内容要旨

第1章 序論

ポルフィリン、フタロシアニンはそれぞれ生体系のモデル化合物、機能性色素等の観点からこれまで数多く研究されてきた(図1)。本研究では、主に時間分解 Electron Spin Resonance (ESR) 法を用いて、これらの最低励起三重項 (T_1) 状態の研究を行った。

ポルフィリン配位子は様々なイオンを中心に取り込むことができるが、 T_1 状態のゼロ磁場分裂 (zfs) の研究は、Zn、Mg 錯体についての報告がほとんどであった。そこで、中心イオンとポルフィリン配位子の相互作用という観点から、重原子であり、イオン半径の大きいY(III)イオンを中心に持つポルフィリン、また非金属で最もイオン半径の小さいP(V)イオンを取り込んだポルフィリンについて研究を行った。

一方、フタロシアニン誘導体の T_1 状態の zfs は、りん光が近赤外から発することなどの理由でこれまでほとんど研究されていなかった。そこで、低い対称性を持つフタロシアニンと様々な置換基を持つメタルフリーフタロシアニン誘導体の T_1 の zfs について研究を行った。

光合成反応中心のモデル化合物として、ポルフィリン、フタロシアニンダイマーは数多く研究されている。ホモダイマーの zfs は、励起子 (EX) 相互作用と電荷共鳴 (CR) 相互作用のどちらでも変化するために解析が困難であった。本研究では、非共平面平行型ダイマーを用いることで CR 相互作用の寄与のみを分離する方法を見いだしたので、この方法を様々なダイマーに適用した。

さらに π 共役した共平面フタロシアニンダイマーについて研究を行い、非共平面平行型ダイマーとの比較を行った。

第2章 実験

本研究に用いた化合物の合成法、及び測定サンプルの調整法について述べた。また、時間分解 ESR を測定する際の実験条件等について述べた。

第3章 理論

本研究の議論に必要とされる基礎理論について述べた。基底状態と励起状態のエネルギー差、ヤーンテラー、振電相互作用による分子の歪み、三重項のスピンハミルトニアン等について述べた。また、ホモダイマーの励起状態における2つの相互作用、EX 相互作用、CR 相互作用の混合について述べた。ポルフィリンの励起一重項、励起三重項のエネルギー、電子配置について、Four Orbital Model を用いて述べた。

第4章 ポルフィリン、フタロシアニンモノマーの励起三重項状態

4-1 Y(III)ポルフィリンの励起三重項状態

Y の TPP、OEP 錯体について研究を行った。主な結果と結論を以下に列挙する。

(1) Y の OEP 錯体は、Zn 錯体より小さな zfs 定数 D を示し、 g_{zz} が自由電子の g 値

(ge) に比べて0.017小さかった。これらは、 T_1 と T_2 間のスピン軌道相互作用(SOC)で説明された。

(2) Dは温度上昇に伴い大きくなることを見だし、この温度変化から T_1 と T_2 のエネルギー差を 114 cm^{-1} と求めることができた。

(3) geからのgzzのシフトの大きさとZn錯体とY錯体のD値の違いから、Yイオン上の不対電子密度(η^2)を求める式を導出し、 $\eta^2=0.011$ と求めた。

4-2 P(V)ポルフィリンの励起三重項状態

P(V)イオンを中心に持つTPP誘導体について研究を行った。主な結果と結論を以下に列挙する。

(1) 得られたDは、他のMTTP(M=Mg, Zn)のそれらに比べて小さい。これは、X線構造解析を参考にした点電荷モデルによる計算との対応から、ポルフィリン環が面外へ歪むためであることがわかった。

(2) Hminの信号の線幅から、 T_1 状態におけるPイオン上のスピン密度を0.05以下と見積もった。

4-3 非対称Znフタロシアニンの励起三重項状態

フタロシアニンの基本骨格を非対称的に拡大、縮小した非対称Znフタロシアニンについて研究を行った。主な結果と結論を以下に列挙する。

(1) π 系の拡大に伴いDは減少したが、これはhalf point charge近似を用いた計算結果と一致した。

(2) zfs定数Eは対称性の高いフタロシアニンで大きく、これはヤーンテラー相互作用による面内方向の歪みで説明された。

4-4 メタルフリーフタロシアニンの励起三重項状態

様々な置換を施したメタルフリーフタロシアニンとそのZn錯体について研究を行った。主な結果と結論を以下に列挙する。

(1) 環の α 位へ置換することで、Dが減少し、項間交差が T_2 へ選択的に起こることがわかった。これらは励起が α 位の置換基へ非局在化していることで解釈された。

(2) 吸収スペクトルから求めた Q_x と Q_y バンドのエネルギー差が減少するに伴い、Eが増加するという相関を見いだした。これは、 T_1 - T_2 間の振電相互作用で説明された。

第5章 ポルフィリン、フタロシアニンダイマーの励起三重項状態

5-1 芳香環架橋ポルフィリンダイマーの励起三重項状態

架橋する芳香環を変えることにより面間距離を変えた芳香環架橋ポルフィリンダイマーについて研究を行った。主な結果と結論を以下に列挙する。

(1) ホモダイマーではEX相互作用とCR相互作用が混在し、その波動関数は以下のように表される。

$${}^3\Psi_{DM} = a {}^3\Psi_{EX} + b {}^3\Psi_{CR} \quad (1)$$

zfsは、EX、CRどちらの相互作用でも変化するために、これらを分離することは困難であ

る。本研究では、平行型ダイマーの場合 EX 相互作用によって D は変化しないことに着目し、CR 相互作用の寄与 b^2 のみを分離して評価する式を提案した。

$$b^2 = (D_M - D_{DM}) / (D_M - D_{CR}) \quad (2)$$

D_M : モノマーの D

D_{DM} : ダイマーの D

D_{CR} : CR 状態の D

その結果、得られた b^2 は面間距離と良い相関を持つことがわかった。

(2) りん光のレッドシフトも CR 相互作用の寄与で説明された。 b^2 とりん光のレッドシフトの大きさから HOMO と LUMO のユニット間の共鳴積分の和を見積もる式を導出し、値を求めた。

5-2 ダブルデッカー型ポルフィリンダイマーの励起三重項状態

最も面間距離が短く、強く相互作用しているダブルデッカー型ポルフィリンダイマーに (2) 式を適用して研究を行った。主な結果と結論を以下に列挙する。

(1) イオン半径の異なる Y^{3+} 、 La^{3+} で架橋したダイマーの比較を行った。その結果、 b^2 は、よりイオン半径の小さな Y イオンで架橋したダイマーにおいて大きいことがわかった。

(2) ポルフィリンの T_1 状態の電子配置は、置換基の位置により ($a_{1u}e_g$)、($a_{2u}e_g$) 2つの電子配置を取り得る。電子配置の異なる OEP、TPP のダイマーについて b^2 の比較を行い、

($a_{1u}e_g$) の電子配置をとる OEP ダイマーがより大きな b^2 をもつことを見いだした。

(3) 半経験的計算によって b^2 を計算し、実験結果と同様に

($a_{1u}e_g$) の電子配置において b^2 を大きいことを示した。その結果、 b^2 の大きさは、ユニット間共鳴積分、ユニット間クーロン積分の大きさに依存していることが明らかになった。

5-3 クラウンエーテル架橋フタロシアニンダイマーの励起三重項状態

クラウンエーテル架橋フタロシアニンダイマーに (2) 式を適用して研究を行った。その結果、このダイマーでは半経験的計算によって予想されるよりも大きな b^2 を示すことがわかった。

5-4 共平面フタロシアニンダイマーの励起三重項状態

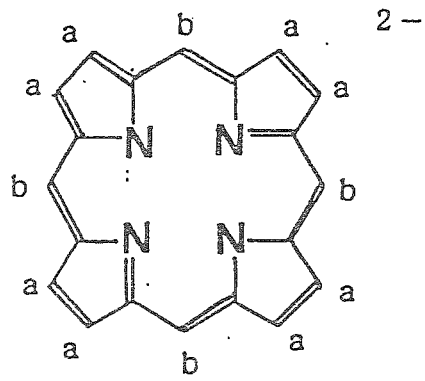
π 共役した共平面フタロシアニンの z f s について研究を行った。主な結果と結論を以下に列挙する。

(1) モノマーに比べて、ダイマーでは D が小さくなることがわかり、これは、2つのユニットへの π 系の拡大で説明された。

(2) ホモダイマーに比べて、ヘテロダイマーでは著しく小さな D をもつことがわかった。これは、電荷移動相互作用の寄与の増大で説明された。

第6章 総括

本論文の研究成果をまとめた。



$a = \text{H}$ 、 $b = \text{フェニル基}$: TPP²⁻
 $a = \text{エチル基}$ 、 $b = \text{H}$: OEP²⁻

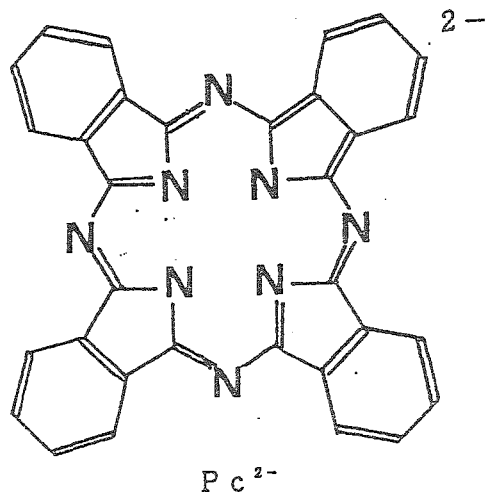


図1、ポルフィリン、フタロシアニンの分子構造

論文審査の結果の要旨

本論文の目的は、電子スピン共鳴 (ESR) 法によるポルフィリンとフタロシアニン励起三重項状態の電子状態・電子構造の定量的解析である。ESR は他の方法では得られないユニークな情報を与えるが、元来時間分解能が低いという問題点があった。本論文では、スピンの異常分極 (CIDEP) を利用した時間分解 ESR 法を用いることによってこの点を克服した。論文はモノマーとダイマーの2つの部分からなる。モノマーに関しては、多くの報告例がある亜鉛やマグネシウムとは異なるイットリウム (Y) とリン (P) を中心に持つポルフィリンを対象とし、それぞれ、スピン軌道相互作用とポルフィリン環の歪みに着目して、定量的解析を行った。さらにフタロシアニンについては、対称性の低い誘導体を用いて励起状態の性質と励起状態間のエネルギー差の相関を明らかにした。

ダイマーに関しては、ESR パラメータを用いた面間相互作用の全く新しい解析法を提唱して、芳香環架橋ポルフィリン・希土類架橋ポルフィリンおよびクラウンエーテル架橋フタロシアニンに適用し、定量的解析を行った。本論文で得られた新しい知見は、以下の通りである。

- (1) Y などの重い原子を中心にもつ金属ポルフィリンの最低励起三重項 (T_1) の性質の解析には、 T_2 とのスピン軌道および振電相互作用の考慮が必要であり、その大きさは ESR パラメータの g テンソルと D テンソルで評価される。
- (2) Y (III) TPP+ の T_1 における Y 上のスピン密度は 0.011、 T_1-T_2 のエネルギー差、 ΔE_{π} は、 114 cm^{-1} と求められた。
- (3) P (V) TPP は、ESR パラメータの D が、観測されているポルフィリン中最も小さな値 (0.67-0.74 GHz) を示すことから、励起状態でも著しく歪んでおり、P 上のスピン密度も小さい (<0.05)。
- (4) 低対称フタロシアニンにおいて、 ΔE_{π} と ESR パラメータ E 、の間に相関を見いだし、これが Jahn - Teller 相互作用によることを示した。
- (5) ダイマーの励起状態は、励起子状態と電荷共鳴状態の線形結合で表されるが、ESR パラメータの D 値からそれぞれの寄与を評価する式を導出した。
- (6) 導出した式を用いて、種々のダイマー三重項のユニット間相互作用の大きさを決定した。相互作用の大きさは架橋金属のイオン半径、架橋子と配位子の種類によって大きく変化した。また、理論計算によってその妥当性を確かめた。

以上のように本論文は、提出者が自立して研究活動を行うに必要とされる高度な研究能力と学識を有することを示している。よって、石井和之提出の論文は、博士 (理学) の学位論文として合格と認める。