

アンチモンポルフィリンの分光学的特徴付け

石丸 裕士・田中 元英・寺岡 淳二[†]

Spectroscopic Characterization of Antimony(III)porphyrin

Hirohito ISHIMARU, Motohide TANAKA, Junji TERAOKA

The resonance Raman spectra (RRS) of [Sb(OEP-*d*₄)]Cl in CH₂Cl₂ at an anaerobic condition have been measured excited at 441.6 nm, within one of the two Soret bands. For that complex, the ν_{10} skeletal vibrational mode of the porphyrin shifted to the lower frequency by 10 cm⁻¹ and the ν_4 mode did not shift at all, in comparison with those of [Sb(OEP)]Cl, which are consistent with the previous observation of meso-deuteriated isotope shifts in Ni(OEP). A set of Raman bands that were thought to be associated with the ν_3 mode, however, exhibited an unexpected meso-deuteriated isotope shift. Namely, only one of the Raman bands shifted to the lower frequency by 3 cm⁻¹, which suggests that the Raman bands observed at 1479 cm⁻¹ for [Sb(OEP)]Cl and 1494 cm⁻¹ for [Sb(OEP-*d*₄)]Cl, are assignable to the ν_3 mode.

On the other hand, the RRS of [Sb(OEP)]Cl were measured in various solvents. In THF, lower frequency shifts of all skeletal vibrational modes in the porphyrin, except for ν_2 , were obviously observed in comparison with in CH₂Cl₂. An anomalous polarized (ap) band was detected around 1580cm⁻¹ in various solvents except for THF. The results suggest that the symmetry of the porphyrin ring in THF seems to be reduced than that in CH₂Cl₂.

1. 序

金属ポルフィリンの吸収スペクトルは、一般に、400nm付近にSoret帯と呼ばれる強い吸収帯を一本与える。Goutermanらは、これをノーマルポルフィリン(NP)と呼んだ。この吸収帯がポルフィリン環の $\pi-\pi^*$ 遷移に基づいていることは理論的にも実験的にも明らかである⁽¹⁾。また、Soret帯を2本与える特徴的な金属ポルフィリンをハイパーポルフィリン(HP)と呼び、500nm～600nm付近の吸収帯をbandI、2本のSoret帯のうち長波長側をbandII、短波長側をbandIIIと名付けた。いかなる種類の金属を中心金属として持つとき、HPとなるのかという研究は約20年前から盛んに行われている⁽¹⁾が、この吸収帯の起源について実験的立場で説明している研究はほとんど無い。

ところで、共鳴ラマンスペクトル(RRS)とは、観測物

質の吸収極大に近い波長を励起光として測定したラマンスペクトルのことを言う。従って、異なる吸収帯で共鳴させたRRSのうち、帰属出来ているラマン線の相対強度に着目すると、吸収帯の起源についての考察が可能である⁽²⁾。この考え方をを用いて、Ternerらは、バナジウムポルフィリンの2本のSoret帯それぞれ共鳴させたRRSを基に議論し、bandIIの起源をC T遷移によるもの、bandIIIの起源を $\pi-\pi^*$ 遷移に基づくもの、と結論付けている⁽³⁾。

一方、我々は、オクタエチルポルフィナトアンチモン(III)塩化物([Sb(OEP)]Cl)が持つ2本のSoret帯でのRRSを観測し、これまで観測されたものとは異なる結果を得て、報告してきた⁽⁴⁻⁸⁾。このRRSは、興味深いことに1450cm⁻¹～1500cm⁻¹領域に2本のpolarizedなラマン線を持ち、異なる励起波長を用いるとそれらの相対強度が著しく異なって観測される。このラマン線の起源は、それらの波数領域や偏光特性から考えて、ポルフィリン環のピロール部分をつないでいるC_a-C_m結合の伸縮振動($\nu(C_a-C_m)$)が主成分の振動モードであると思わ

[†]大阪市立大学大学院理学研究科

Graduate School of Science, Osaka City University

れる⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

我々は、この結果を観測系中に2本のpolarizedなラマン線を与えるような異なる分子種が存在するためであると解釈した。そこで本研究では、まず、低温状態にしたRRSを測定し、この二種類の分子種の相対強度比に着目し、それらのエネルギー差を調べた⁽¹¹⁾。

さらには、メソ位のHをD化したオクタエチルポルフィリンOEP- d_4 を合成し、それにアンチモンを挿入した[Sb(OEP- d_4)]ClのRRSを観測した。そして、これら[Sb(OEP)]Clと[Sb(OEP- d_4)]ClのRRSを2本のSoret帯それぞれで励起させたRRSとして観測することによって、2本のpolarizedなラマン線の帰属をはっきりさせ、[Sb(OEP)]Clが示す2本のSoret帯の起源に関して知見を得ようと試みた⁽¹²⁾⁽¹³⁾。

ところで、中心金属以外に軸配位子や溶媒などもポルフィリン環の電子状態にかなりの影響を及ぼすことも最近見つけた⁽¹⁴⁾。もともと一種類であった分子種が溶液中で複数の分子種として存在する原因を探る手がかりを得ようと、様々な溶媒に溶かして吸収スペクトルだけでなくRRSも測定した。そして、振動分光学に基づく溶媒効果を調べた⁽¹⁵⁾。

2. 実験

2.1 [Sb(OEP- d_4)]Clの調整⁽⁹⁾

OEP 80mgを重硫酸 5cm³に溶解し、H¹-NMRによってメソ位の水素のピークが消えることをモニターし($\delta = 10.08\text{ppm}; 3.95 \rightarrow 0$)、2時間後、完全にD化されたことを確認してから重水10 cm³を加えて抽出し、吸引ろ過して自然乾燥しOEP- d_4 を得た。この後処理後もD化されていることはH¹-NMRによって確かめた。($\delta = 10.08\text{ ppm}; 3.95 \rightarrow 0.25$) [Sb(OEP)]Clのとときと同様に反応装置を組み立てて、OEP- d_4 80mg、塩化アンチモン34mg (モル比1:6)を、反応中のD-H置換を防ぐため、重ピリジン10 cm³に溶解し、反応器に入れた。以下の合成操作は、[Sb(OEP)]Clの合成に準じて行った。また、カラムクロマトグラフィーによる生成物の分離精製も、メタノール1:塩化メチレン9の展開溶媒を用いて、[Sb(OEP)]Clの分離・精製方法に準じて行った。

こうして得た生成物の純度を確認するため、元素分析を行い、生成物中のN:C:Hの重量パーセントの各結果を理論値と比較し誤差が0.5%以内であることを確認した。N:C:Hの重量パーセントの理論値=8.12:62.66:6.42
N:C:Hの重量パーセントの実験値=7.95:62.28:6.49

2.2 様々な溶媒中での吸収スペクトル⁽¹⁴⁾

[Sb(OEP)]ClをCH₂Cl₂・CCl₄・THF・CH₃OH・CH₃CH₂OH・CH₃CN・DMSO・DMF溶媒中に溶かして、700nm~300nmの領域で吸収スペクトル測定を行った。なお、吸収スペクトル測定にはHITACHI U-3030を使用した。

2.3 様々な溶媒中でのラマンスペクトル

2.3.1 常温スペクトル測定⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾

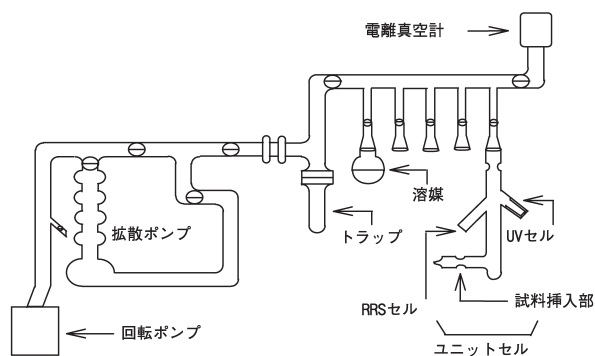


図1 真空ラインとユニットセル模式図

常温のラマンスペクトルを測定する際には、図1にあるようなユニットセルを用い、サンプリングした。このユニットセルは、サンプリング前に、硝酸に一昼夜つけた後、洗浄し、乾燥させ、真空ラインに接続し、リークがないことを確認したものを用いている。これを真空ラインから取り外し、試料挿入部から試料を挿入し、挿入口を加熱して封じた。用いた塩化メチレン溶媒は、あらかじめ飽和チオ硫酸ナトリウム水溶液で洗った後、五酸化二リンを加えて蒸留し、脱水したものを真空ラインで十分に脱気したものである。

次に、溶媒を接続してある真空ラインのバルブにユニットセルを接続し、バルブを開いた。真空系を閉じて溶媒のバルブを開き、ユニットセルの下部を液体窒素で冷却、凝結させることによって塩化メチレンを移した。そして、ユニットセル中の溶媒を凍らせたまま、ユニットセルの上部を封じ切った。

次に、band I、II、IIIそれぞれの吸収帯に関してRRSを測定した。ラマン測定により試料が変化していないことは、吸収スペクトルを測定して確認した。濃度が薄すぎるとサンプル由来のラマン線が弱くしか得られないし、濃すぎるとラマン光がサンプルに自己吸収されるので、レーザー光が約5mm程度透過するよう試料濃度を調節し、ユニットセルを分光器に固定してRRSを測定した。なお、吸収スペクトル測定にはHITACHI U-3030を使用した。

ラマンスペクトル測定には以下の装置を使用した。

bandIを励起したときには、光源にはクリプトンイオンレーザー(568.2nm)もしくは色素レーザー(570~620nm)をbandII励起したときには、NEC社製アルゴンイオンレーザー(514.5nm、501.7nm、496.5nm、488.0nm、476.5nm、457.9nm)とKinmon Electrics社製He/Cdレーザー(441.6nm)をbandIII励起したときには、Spectra Physics社製クリプトンイオンレーザー(413.1nm、406.7nm)とアルゴンイオンレーザー(363.7nm)とを用いた。

また、分光器と検出器には日本電子社製single分光器と日本ローファー社製CCDもしくは、日本分光社製JEOL 400D(検出器部分はフォトマルチプライヤー)を用いた。[Sb(OEP)]Clは、わずかな酸素でも存在する中で光を照射すると酸化されやすいが、本研究では、RRS測定前後に吸収スペクトルを測定し、RRS測定によって物質が変化していないことは確認した。

上に述べた方法と同様にして、高真空下、塩化メチレン以外にもアセトニトリル・エタノール・THFそれぞれ純溶媒中での[SbOEP]Clをサンプリングして、RRSを測定した。また、DMSO溶媒中に[SbOEP]Clを溶かして、嫌氣的雰囲気下でRRSを測定した。

2.3.2 低温スペクトル測定⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾

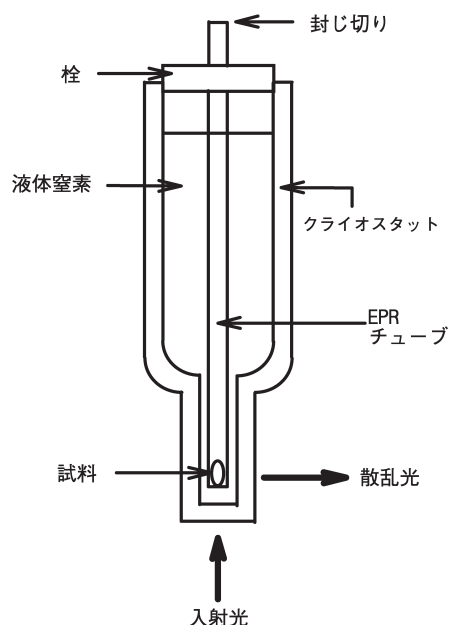


図2 低温スペクトル測定装置

EPRチューブに試料を入れ、これを真空ラインに接続し、常温のサンプリングと同様な方法によって塩化メチレンをEPRチューブに移し、これを封じ切った。そして、EPRチューブ中の試料を塩化メチレンに完全に溶解させた。

次に、図2のようにEPRチューブをクライオスタットに入れ、空気中の水分を取り除くために窒素を充填させた。これに、空気中の水分の混入を防ぐために液体窒素を素早く入れた。これを分光器に固定して窒素温度での[Sb(OEP)]Cl及び、[Sb(OEP-*d*)]ClのRRSを測定した。

3. 結果と考察

3.1 低温における[Sb(OEP)]ClのRRS⁽¹¹⁾

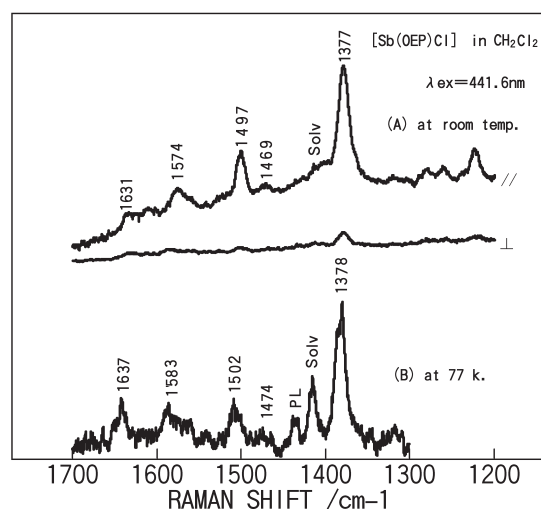


図3 低温における[Sb(OEP)]ClのRRS⁽¹¹⁾

図3より常温でのRRSと低温でのそれとを比較すると、高波数側から順に、 ν_{10} が $1631\text{cm}^{-1} \rightarrow 1637\text{cm}^{-1}$ に、 ν_3 の領域に現れる2本のラマン線は、それぞれ、 $1497\text{cm}^{-1} \rightarrow 1502\text{cm}^{-1}$ 、 $1469\text{cm}^{-1} \rightarrow 1474\text{cm}^{-1}$ に、そして、 ν_4 は $1376\text{cm}^{-1} \rightarrow 1378\text{cm}^{-1}$ へと、いずれも高波数側に約 5cm^{-1} ずつシフトしている。常温でRRSを観測した場合、振動基底状態から励起状態へと遷移するが、回転状態は励起状態にある場合が多い。これを、77K下におくと、回転状態も基底状態になるため、高波数シフトしたものと考えられる。

ところで、441.6nm励起で測定した[Sb(OEP)]ClのRRSは、 1500cm^{-1} 、 1470cm^{-1} 付近に同一の振動モード由来と考えられる2本のラマン線を与え、それらの相対強度比は常温時で5.8:1、液体窒素温度で2.3:1であった。

ここで、この相対強度比の変化を熱平衡にある2つのハイパーポルフィリンコンフォーマーの存在比変化によるものと考え、2つの分子種をA成分、B成分とする。すると、各成分の常温、低温状態における強度 I_h 、 I_l は、A成分を例にとると、各温度でのラマン強度は(I_{ah} 、 I_{al})となる。これは、各成分の個数 N_{ah} 、 N_{al} を全成分の個数 C ($C = N_{ah} + N_{bh}$ or $N_{al} + N_{bl}$)で割ったものに、各

成分が100%のときの強度(I_{Ah} 、 I_{Al})を掛けたものに等しくなる。すなわち、

$$I_{ah} = (N_{ah}/C) \times I_{Ah} \quad -①$$

$$I_{al} = (N_{al}/C) \times I_{Al} \quad -②$$

となる。B成分についても同様に考えると、さきほど求めた相対強度比は、

$$I_{ah}/I_{bh} : I_{al}/I_{bl} = 5.8 : 2.3 \quad -③$$

となる。ここで、①、②を③に代入し、「各成分の分子数が同じであれば、温度変化させても相対強度に変化はない」、つまり、 $I_{ah}/I_{bh} = I_{al}/I_{bl}$ であるとして整理すると、

$$I_{ah}/I_{bh} : I_{al}/I_{bl} = N_{ah}/N_{bh} : N_{al}/N_{bl} \quad -④$$

となる。

ところで、2成分のエネルギー差を $\Delta E = E_a - E_b$ とすると、ボルツマン分布より、

$$e^{-(\Delta E/kT)} = N_a/N_b \quad -⑤$$

となる。この⑤式を④式に代入すると、

$$I_{ah}/I_{bh} : I_{al}/I_{bl} = e^{-(\Delta E/k \times 298)} : e^{-(\Delta E/k \times 77)}$$

となる。これに、 $k = 0.73 \text{ cm}^{-1}$ および、 $I_{ah}/I_{bh} : I_{al}/I_{bl} = 5.8 : 2.3 = 2.5$ を代入すると、

$$\ln 2.5 = -(\Delta E/219) + (\Delta E/56)$$

$$\therefore \Delta E = 69 \text{ cm}^{-1} \quad (1 \text{ cm}^{-1} = 2.9 \text{ cal/mol})$$

$$\Delta E = 200 \text{ cal/mol}$$

となり、両者のエネルギー差は0.2kcal程度と見積もることができた。

RRSの測定によって、[Ni(OEP)]は溶液中で2種のコンフォーマーとして存在するとして報告されている⁽¹⁶⁾が、そのエネルギー差は今回見積もった値より5倍以上大きい。また、ポルフィリン骨格が平面構造とひずんだ構造を持つ2種のコンフォメーション解析でも1.5Kcal以上と計算されている⁽¹⁶⁾。さらに、[Ni(OEP)]のRRSでは何組かの振動モードで温度変化に伴う強度変化が観測されているが、[Sb(OEP)]Clの場合は1組のラマン線のみ2本存在することになる。

したがって、 1500cm^{-1} 、 1470cm^{-1} 付近に観測された2本のラマン線は、ポルフィリン骨格の構造の違いによる2種のコンフォーマーに由来するものとは考えにくい。

3.2 メソ位をD化したアンチモンポルフィリンの励起波長依存性⁽¹²⁾⁽¹³⁾

図4より、メソ位をD化した[Sb(OEP)]Clの同位体シフトに着目すると、高波数側から順に、dp帯である ν_{10} は $1631\text{cm}^{-1} \rightarrow 1622\text{cm}^{-1}$ で -9cm^{-1} であり、ap帯である ν_{28} は $1583\text{cm}^{-1} \rightarrow 1570\text{cm}^{-1}$ で -13cm^{-1} である。またp帯である ν_2 は $1574\text{cm}^{-1} \rightarrow 1572\text{cm}^{-1}$ で -2cm^{-1} 、 ν_4 は $1377\text{cm}^{-1} \rightarrow 1376\text{cm}^{-1}$ で -1cm^{-1} である。この結果は、[Ni(OEP)]のD化

によるシフト⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾とほぼ一致した。

ところで、温度変化で着目した $1470\text{cm}^{-1} \sim 1500\text{cm}^{-1}$ の間にある2本のラマン線は、D化によって高波数側のラマン線が約 4cm^{-1} 低波数シフトし、低波数側のラマン線はほとんど変化しなかった。このシフト量から 1500cm^{-1} 付近のラマン線が ν_3 モードであり、 1470cm^{-1} 付近のラマン線は ν_3 ではないと考えられる。

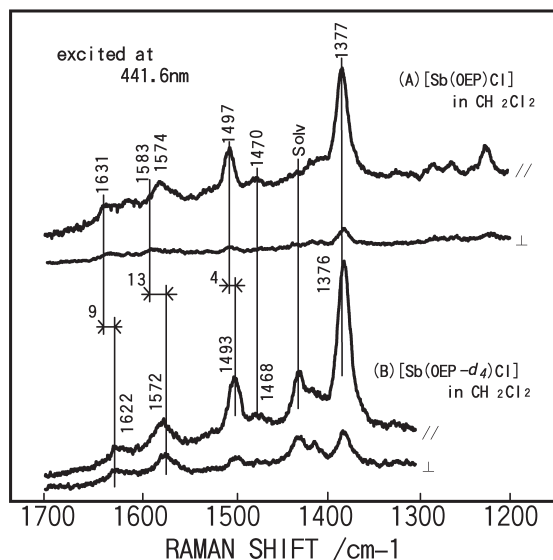


図4 [Sb(OEP- d_4)Cl]の441.6nm励起でのRRS⁽¹²⁾

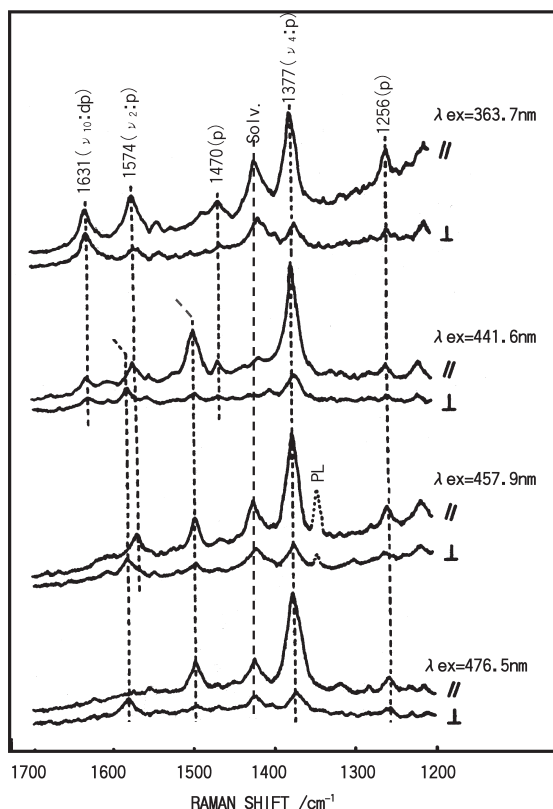


図5 様々な励起波長で測定した塩化メチレン中の[Sb(OEP)Cl]のRRS⁽¹⁹⁾

ν_3 ではないと考えられるラマン線の帰属に関して、決定的な情報は得られていないが、これまでLiらにより、[Ni(OEP)]において、ポルフィリン環の周囲置換基であるエチル基部分の CH_2 の変角振動が 1464cm^{-1} に観測されるという報告がなされている⁽¹⁰⁾。この実験を行うまで[Sb(OEP)]Clの ν_3 だと考えていた2本のラマン線のうち、低波数側のラマン線は 1469cm^{-1} に観測されていることから、同様な振動モードによると帰属できる可能性が高い。

3.3 励起波長と着目した2本のラマン線⁽¹²⁾⁽¹³⁾

bandII (441.6nm) 励起したとき、着目した2本のラマン線のうち高波数側にあるラマン線が、[Sb(OEP)]Clで 1497cm^{-1} に観測されたのが、[Sb(OEP- d_4)]Clでは 1493cm^{-1} に観測され、 4cm^{-1} 低波数シフトした。一方、低波数側のラマン線は[Sb(OEP)]Clで 1469cm^{-1} に観測されたものが、[Sb(OEP- d_4)]Clでは 1468cm^{-1} に観測され、 1cm^{-1} しか低波数シフトしないように見えた。ただしこのラマン線は弱かったので、シフトの様子がつかみにくかった⁽¹²⁾。

そこで、この領域のラマン線が比較的強く観測されるbandIII (363.7nm) 励起でのラマンスペクトルも測定した。その結果、低波数側のラマン線は、D化させたことによる低波数シフトをしていないことがはっきりと分かった⁽¹³⁾。よって、このことから363.7nm励起のときも高波数側のラマン線は ν_3 モードであること、そして、低波数側のラマン線は低波数シフトしていないことから明らかに ν_3 モードでないことが類推された。

さらに、この低波数側のラマン線の正体に関しての手がかりを得るためにbandI (568.2nm) 励起で測定したRRSを測定した。しかし、このRRSでは、蛍光がサンプルのラマン線よりも非常に強く散乱されたため、溶媒によるラマン線のみしか観測されなかった⁽¹³⁾。

3.4 共鳴ラマンスペクトルで観測した溶媒効果⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾

表1には、吸収スペクトルで観測した[Sb(OEP)]Clの溶媒効果を示した。これによると、 CCl_4 やTHFのときに高い溶媒効果がみられる。こういった吸収極大を変える能力の高さが、ポルフィリン環の幾何構造にどのような影響を与えるのかといったことを明らかにするため、様々な溶媒中における共鳴ラマンスペクトルをbandIII (363.7nm・406.7nm) およびbandII(441.6nm・457.9・476.5nm)励起で観測した。このうち363.7nm励起の結果を図6に示し、これらの結果全体を表2にまとめた⁽¹⁹⁾。

この表2から、吸収スペクトルで溶媒効果をほとんど示さなかった溶媒 (CH_3CN ・ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 中ではRRSでも

溶媒効果が見られなかったのに、吸収極大を変える能力を持った溶媒(DMSO・THF)中では、ポルフィリン環の主なラマン線も大きく変化しているという事実が明らかに判明した。この結果から、溶媒が吸収極大を変える能力とポルフィリン環の主なラマン線に影響を与える能力との相関は高いと言える。

ただし、DMSOの場合にはapバンドも観測された⁽¹⁶⁾。

表1 吸収スペクトルで観測した[Sb(OEP)]Clの溶媒効果⁽¹⁴⁾

溶媒	Band III	Band II	Band I
CH_2Cl_2	378	460	570
CCl_4	400	480	582
THF	400	480	580
CH_3OH	376	460	570
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	376	460	570
CH_3CN	375	460	570
DMSO	381	466	574
DMF	378	463	574

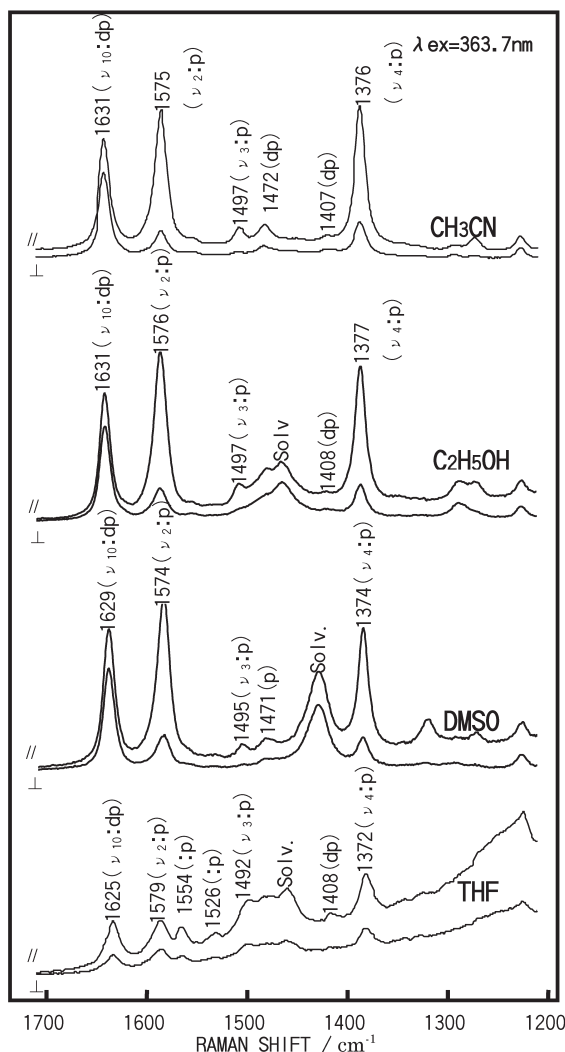


図6 様々な溶媒中における[Sb(OEP)]ClのRRS⁽¹⁵⁾

表2 RRSで観測した[Sb(OEP)]Clの溶媒効果⁽¹⁵⁾

種類	$\nu_{10}(\text{dp})$	$\nu_{28}(\text{ap})$	$\nu_2(\text{p})$	$\nu_3(\text{p})$	$\nu_4(\text{p})$
CH ₂ Cl ₂	1631	1583	1574	1497	1377
CH ₃ CN	1631	1582 (-1)	1575 (+1)	1497	1376 (-1)
C ₂ H ₅ OH	1631	1583	1576 (+2)	1497	1377
DMSO	1629 (-3)	1580 (-3)	1574	1495 (-2)	1374 (-3)
THF	1625 (-6)	-	1579 (+5)	1492 (-5)	1372 (-5)

表2からわかるように、THF以外の溶媒中では図5に見られるようなapバンドが観測されている。今回は示さなかったがTHF中の[Sb(OEP)]Clに関して、350.9nm～514.5nmの間、10種類の励起波長でのRRS測定に成功しているが、apバンドが観測されることはなかった⁽¹⁵⁾。apバンドが観測される時、ポルフィリン環の幾何構造は対称性が高いことがわかっているので、DMSOはTHFほどポルフィリン環に大きな影響を与えないようである。

溶媒をCH₂Cl₂からTHFに変えたとき、 $\nu_4 \cdot \nu_3 \cdot \nu_{10}$ が低く観測された。一般に電子の流れ込みがあると、骨格振動モードの振動数は全て低下するので、THF中ではTHFが配位座に直接配位するなどして電子を流し込んでいると考えられる。ただし、今回は ν_2 の振動数のみが高く観測された。この理由ははっきりとわからないが、THF中では、平面性が明らかに崩れるほど大きな幾何構造変化をもたらしているようなので、その結果ポルフィリン環がC _{β} -C _{β} の位置に電子が流れ込まない構造になっていることも考えられる。そうであれば、 ν_2 の振動数が低下しなかった理由は説明できる。

参考文献

- (1) M.Gouterman, in "The Porphyrins", Vol.III, ed.D.Dolphin (Academic Press)
- (2) 北川禎三, "ラマン分光学入門" (化学同人)
- (3) J.Terner and J.Topich, *Chem. Phys. Lett.*, 106, 508 (1984)
- (4) 石丸裕士・寺岡淳二, 第42回錯体化学討論会講演要旨集, p.320 (1992)
- (5) 石丸裕士・寺岡淳二, 日本化学会 第65春季年会講演予稿集I, p.210 (1993)

- (6) H.Ishimaru J.Teraoka, The 30th International Conference on Coordination Chemistry, Abstracts of Papers, p.278 (1994)
- (7) 石丸裕士・伊東信孝・寺岡淳二, 日本化学会 第69春季年会講演予稿集I, p.347(1995)
- (8) Junji Teraoka and Hirohito Ishimaru, *Chem. Lett.*, 1293 (1997)
- (9) T.Kitagawa, M.Abe, H.Ogoshi, *J. Chem. Phys.*, 10, 4516 (1978)
- (10) X.Y.Li, R.S.Czernuszewicz, J.R.Kincaid, Y.O.Su, T.G.Spiro, *J. phys. Chem.*, 94, 47 (1990)
- (11) 石丸裕士・田中元英・城森敏夫・園原雄一・寺岡淳二, 日本化学会 第72春季年会講演予稿集II, p.628 (1997)
- (12) 石丸裕士・田中元英・泉生一郎・寺岡淳二, 第47回錯体化学討論会講演要旨集, p.399 (1997)
- (13) 石丸裕士・田中元英・寺岡淳二, 第74春季年会講演予稿集II, p. (1998)
- (14) 石丸裕士・田中元英・藤本則和・矢倉栄幸・寺岡淳二, 日本化学会 第70春季年会講演予稿集I, p.339 (1996)
- (15) 石丸裕士・寺岡淳二, 第50回錯体化学討論会講演要旨集, p.266 (2000)
- (16) 石丸裕士・寺岡淳二, 第51回錯体化学討論会講演要旨集, p.302 (2001)
- (17) T.D.Brennan, W.R.Scheidt, J.A.Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 3919 (1988)
- (18) O.Q.Munro, J.C.Brandley, R.D.Hancock, H.M.Margues, F.Marsicano, P.W.Wade, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 7218 (1992)
- (19) Junji Teraoka and Hirohito Ishimaru, *Chemistry Letters*, 1293 (1997)

謝 辞

bandI及びbandIII励起のラマンスペクトル測定に関して、分子科学研究所の北川研の皆様方にはいろいろとお世話になりました。最後になりましたが心よりお礼申し上げます。