

チオレートを有する金属ポルフィリンの分光学的特徴付け

石丸 裕士・城森 敏夫・寺岡 淳二[†]

Spectroscopic Characterization of Bisthiolateporphyrin

Hirohito ISHIMARU, Toshio JOMORI, and Junji TERAOKA

We have observed resonance Raman Spectra (RRS), of both chromium(III)/rhodium(III) porphyrin complexes and its hyperporphyrin derivative, bisthiolate porphyrin prepared according to Sakurai's methods. An excitation wavelength for the RRS was tuned within Band II. Little notable spectral difference of RRS was observed although the electronic absorption spectra of the hyperporphyrin were dramatically changed by the coordination of the thiolate (S^-) ligand to the central metal.

The results suggest that the geometry of the porphyrin ring in bisthiolate complex was not changed compared with chromium(III)/rhodium(III) porphyrin complex. It could be concluded that bisthiolate ligands push not an extra electron into the porphyrin ring.

1. 序論

金属ポルフィリンの吸収スペクトルを測定すると、一般に400nm付近にSoret帯と呼ばれる強い吸収帯を1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。これが、ポルフィリン環の $\pi-\pi^*$ 遷移に基づく吸収帯であることは、理論的にも実験的にも明らかになっている⁽¹⁾。しかし、中には、Soret帯を2本与えるハイパーポルフィリン(HP)が存在する。彼らは、このHPが示す500nm~600nm付近の吸収帯をband I、2本のSoret帯のうち長波長側をbandII、短波長側をbandIIIと名付けている。

これまで、どのような金属を中心に持つときにHPになるか、という観点から系統的な研究がなされてきた。よって、中心金属の価電子の軌道がポルフィリン環の π^* 軌道と相互作用できる位置にある場合にHPとなるという説明しかされていない。ところが最近、金属イオンを変えなくても配位子を変えたときに吸収スペクトルがかなり変化することが知られた。例えば、テトラフェニルポルフィリナトクロム(III)塩化物： $[Cr(TPP)Cl]$ に配位性の強いチオグリコレートメチルエステルを付けたと

き、明らかなHPを示すビスチオレート錯体である $[Cr(TPP)(S^-)_2]$ になることが報告されている⁽²⁾。この中で、HPとなる理由を、 S^- から金属への電子遷移(bandII)のためだとする計算結果⁽³⁾⁽⁴⁾に基づいた考察がなされていたが、実験的な裏付けはない。

ところで、 d_x 軌道が満たされているFe(II)錯体に S^- を付けると ν_4 が $20cm^{-1}$ 程度大きく低波数シフトする。この実験結果は、尾崎らによって金属の d_x 軌道とポルフィリン環の π^* 軌道は相互作用して分子軌道を作っているため、軸配位子として S^- が付くと、この電子が金属を通じてポルフィリン環に流れ込んでいるからだと解釈された⁽⁵⁾。

そこで本研究では、 S^- を付けたときに明らかなハイパー型を示す $[Cr(OEP)(S^-)_2]$ を調製し⁽²⁾⁽⁶⁾、 S^- を付けた前後でのRRSを観測することによって吸収帯を特徴付け、そのときの電子状態についての議論を試みた。また、これまで数多く研究がなされてきたTRPタイプの金属ポルフィリン環として $[Cr(TPP)(S^-)_2]$ ⁽²⁾⁽⁶⁾と d_x 軌道が満たされた金属ポルフィリン環として $[Rh(OEP)(S^-)_2]$ ⁽⁷⁾⁽⁸⁾を合成し、同様の実験を行うことによって、軸配位子がポルフィリン環に与える影響について調べた。

[†]大阪市立大学大学院理学研究科
Graduate School of Science, Osaka City University

2. 実験

2.1 CrOEP 錯体の合成および調製

2.1.1 オクタエチルポルフィリナトクロム (III) 塩化物の合成およびカラムクロマトグラフィーによる分離・精製⁽²⁾

N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 40 cm³を入れてバルーンを用いてアルゴンでパージし、十分に嫌氣的雰囲気にした後、オイルバスの温度を上げはじめ150℃になったところで還流させた。この時のDMFは粉碎した水素化カルシウムを入れ、一晩置いて予備乾燥したものをを用いた。

還流中にオクタエチルポルフィリン：H₂OEP 436 mg (0.817 mmol) を加えスターラーを用いて攪拌し、H₂OEPが溶媒に溶解するのを確認した後、塩化クロム(II)：CrCl₂ 500 mg (4.07 mmol) を加え、さらに10分後にCrCl₂ 500 mgを加えて還流した。10分毎に反応物を数適取り、クロロホルムで溶かして吸収スペクトルを測定した。主に[Cr(OEP)]Clの吸収極大(438nm)が見られるまで10分毎にCrCl₂ 500 mgを加え、1時間後、吸収極大を確認したところで還流を終わらせた。(最初から溶媒にH₂OEPとCrCl₂を溶かし込んで同様に実験してもみたが生成物由来の吸収スペクトルは観測されなかった。) 反応器が室温になるまで温度が下がったら、200 cm³の冷水を加えて未反応のCrCl₂を溶かし込み、吸引ろ過して不要な物質を取り除いた。目的物を含んでいるろ紙上の試料をさらに冷水で洗浄し、乾燥させた。試料中の余分な水分を除くため、試料をクロロホルムに溶解させ、エバポレーターを用いて濃縮し、結晶状の目的物を得た。

以上の操作によって得られた結晶状の目的物は、なす型フラスコに入れたまま、酸化による生成物の変性を防ぐため、アルゴン置換し、更にアルミ泊を巻いて遮光し、低温下で保存した。

次に、カラムクロマトのコック上部分に綿栓をして、その上から直径が一定になるところまで海砂を入れた。その後、シリカゲル (ワコーゲルC-200) に展開溶媒を加えてできたゲル状の吸着剤をその上に緩やかに入れ、吸着剤の表面を乱さないようにするために、その上からさらに海砂を約5 mmのせた。

以上の準備が終了した後、先に述べたクロロホルムで溶かした合成物を海砂の上に乗せた。試料をわずかずつチャージさせ、試料が吸着した後、展開溶媒を加えた。しばらくすると、2層に分離されてきた。それを順番に各層を試験管で採取し、吸収スペクトルを測定した。第

1層はH₂OEPで第2層は目的の生成物だった。

第2層に相当する[Cr(OEP)]Clが含まれるフラクションを集めエバポレーターを用いて濃縮し結晶状の純粋な生成物を得た。

カラムクロマト前の吸収スペクトルはほぼ100% [Cr(OEP)]Cl由来の吸収スペクトルであったのに、カラム後は多くのフラクションでH₂OEPの吸収スペクトルが観測された。また、分離後の充填剤はCrCl₂の色と同じ緑色をしていたので、多くの生成物の中心金属がはずれたと考えた。文献にあった[Cr(OEP)]Clのカラムクロマトグラフィーによる分離・精製の方法は、最も適切な操作とはいえなかったかも知れないが、今回はこの方法を何度か行って試料を確保した。

2.1.2 ビスチオレートオクタエチルポルフィリナトクロム (III) の調製⁽²⁾

上の操作により精製した[Cr(OEP)]Cl 31 mgをクロロホルム 100 cm³に溶解し、0.5 mmol/dm³の溶液をつくり、2 cm³を採取しこれをA液とし、チオグリコレートメチルエステル (TGM) (和光純薬工業)3.0 gをアセトン 100 cm³に溶解し、0.25 mol/dm³にした溶液2 cm³をB液とした。また、1 mol/dm³のメタノール中10% Me₄NOH (東京化成工業) 0.01 cm³をC液とした。

A液の上にB液を混ぜり合わないよう1つの容器に入れ、次にC液を加えるやいなや攪拌し、スペクトルを測定した。反応は、常圧下・室温で行った。

2.2 CrTPP 錯体の合成および調製

2.2.1 テトラフェニルポルフィリナトクロム (III) 塩化物の合成およびカラムクロマトグラフィーによる分離・精製⁽⁶⁾

テトラフェニルポルフィリン：H₂TPP 224 mg (0.37 mmol) を使用し、先に示した[Cr(TPP)]Clの合成方法を参考に合成して目的物を得た。

次に、2.1.1の操作と同様にカラムによる分離・精製を行い、純粋な[Cr(TPP)]Clを得た。OEPのときとは異なりカラムクロマト中で中心金属が抜けることなく、多くの試料を得ることができた。

2.2.2 ビスチオレートクロム (III) テトラフェニルポルフィリンの調製⁽²⁾

上の操作により精製した[Cr(TPP)]Cl 17mgをクロロホルム 100 cm³に溶解し、0.25 mmol/dm³の溶液をつくり、2 cm³を採取しこれをA液とし、TGM(和光純薬工業)1.49 gをアセトン 100 cm³に溶解し、0.125 mol/dm³にした溶液2 cm³をB液とした。また、1 mol/dm³のメタノール中10% Me₄NOH(東京化成工業)0.01 cm³をC液と

した。

A液の上にB液を混ぜり合わないよう1つの容器に入れ、次にC液を加えるやいなや攪拌し、スペクトルを測定した。反応は、常圧下・室温で行った。

2.3 RhOEP錯体の合成および調製

2.3.1 オクタエチルポリフィナトロジウム (III) 塩化物の合成およびカラムクロマトグラフィーによる分離・精製⁽⁷⁾

オクタエチルポルフィリン H₂OEP 100mg (0.187 mmol) をベンゼン 30 cm³中に溶解し反応器に入れた。反応器にテトラカルボニルジ- μ -クロロニロジウム(I) [Rh(CO)₂Cl]₂ 180 mg (0.463 mmol) を加え、大気下・室温でスターラーを用いて攪拌した。[Rh(OEP)]Clの特徴的な吸収極大(400nm)が見られるまで1時間毎に[Rh(CO)₂Cl]₂ 50 mg (0.129 mmol) を加え、3時間後、吸収極大を確認したところで還流を終わらせた。今回は、文献に載っているより[Rh(CO)₂Cl]₂の物質量を多く加えた。文献通りに実験したが、目的の反応物は全くできなかったため、途中で[Rh(CO)₂Cl]₂を加え、文献より1時間長く反応させた。その後、反応容器が室温になるまで放冷した。以上の操作により合成した黒茶色の生成物をナス型フラスコに移し、エバポレーターで濃縮した。

次に2.1.1の操作と同様にカラムを準備し、シリカゲル (ワコーゲルC-200) に展開溶媒であるベンゼンを加えてできたゲル状の吸着剤をその上に緩やかに入れた。試料をわずかずつチャージさせ、試料が吸着した後、展開溶媒を加えた。時間が経過するにつれて2層に分離された。文献によると第1溶離層は[(OEP)Rh₂(CO)₄Cl]、 μ -(OEP)[Rh(CO)₂]₂の混合物であるので、展開溶媒を用いてカラムクロマト内から完全に流下させ除いた。

次に、カラムクロマト内に残された第2溶離層をアセトン1:ベンゼン3の展開溶媒を用いて流下させた。それを順番に試験管で採取し、吸収スペクトルを測定した。[Rh(OEP)]Clが含まれるフラクションを集めエバポレーターを用いて濃縮し結晶状の生成物を得た。

2.3.2 ビスチオレートロジウム (III) オクタエチルポルフィリンの調製⁽⁸⁾

上の操作により精製した[Rh(OEP)]Cl 2mgをアセトン 10 cm³に溶解し、0.3 mmol/dm³の溶液をつくり、2 cm³を採取しこれをA液とし、TGM(和光純薬工業)63 mgをアセトン 10 cm³に溶解し、60 mmol/dm³にした溶液 2 cm³をB液とした。また、1 mol/dm³のメタノール中 10% Bu₄NOH (東京化成工業) 0.01 cm³をC液とした。

A液の上にB液を混ぜり合わないよう1つの容器に入れ、次にC液を加えるやいなや攪拌し、スペクトルを

測定した。反応は、常圧下・室温で行った。

2.4 共鳴ラマンスペクトル (RRS) 測定

サンプルは上にあるように混合させたものをラマンスペクトル測定直前に用意した。ビスチオレート錯体はレーザー光によってラマン測定の際、サンプリングやラマン測定により試料が変化していないことを吸収スペクトルで確認した。濃度が薄すぎるとサンプル自身のラマン線が弱くしか得られなかったり、濃すぎるとラマン線がサンプル自身に吸収されたりする。そこで、レーザー光が約5 mm程度透過するように試料濃度を調節した。Cr錯体は試料中で比較的安定していたので固定セルで、Rh錯体は不安定なため吸収スペクトルで見分けがつかない程度の少量ではあるが、すぐに壊れて蛍光を出すので、嫌氣的雰囲気下、回転セルで測定した。

ラマンスペクトル測定には以下の装置を使用した。bandII励起したときには、NEC社製アルゴンイオンレーザー (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。

3. 結果と考察

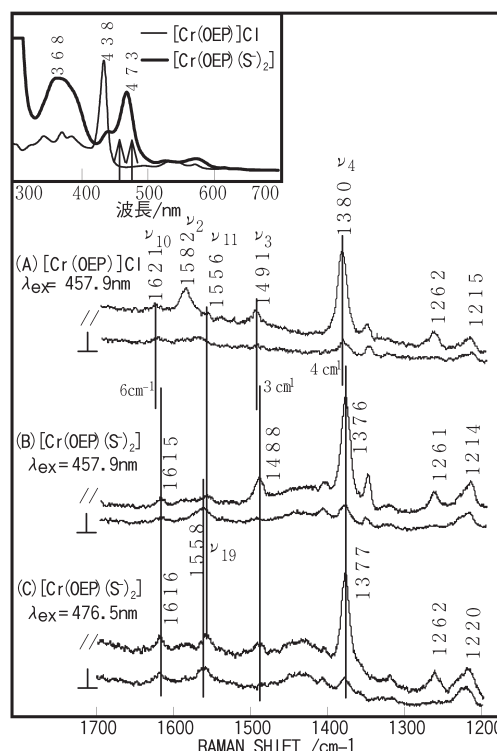
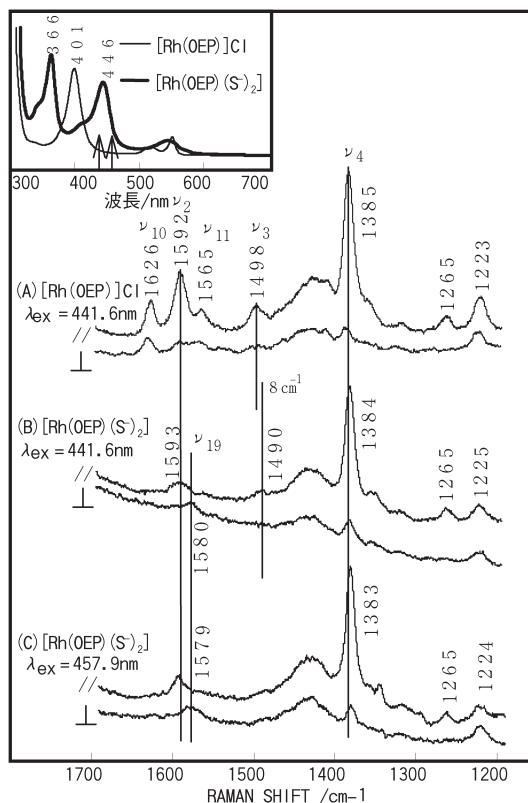


図1 Cr(OEP)ClとCr(OEP)(S₂)₂のRRS⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾

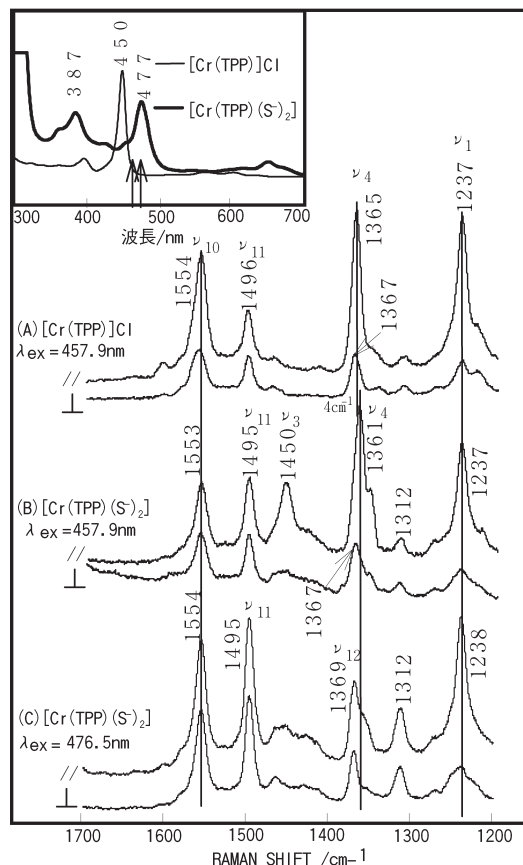
図2 Rh(OEP)Clと[Rh(OEP)(S⁻)₂]のRRS⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾

[Cr(OEP)]Clと[Cr(OEP)(S⁻)₂]の共鳴ラマンスペクトルを図1に[Rh(OEP)]Clと[Rh(OEP)(S⁻)₂]の共鳴ラマンスペクトルを図2に[Cr(TPP)]Clと[Cr(TPP)(S⁻)₂]の共鳴ラマンスペクトルを図3に示した⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

3.1 軸配位子がポルフィリン環の幾何構造に及ぼす影響のメカニズム

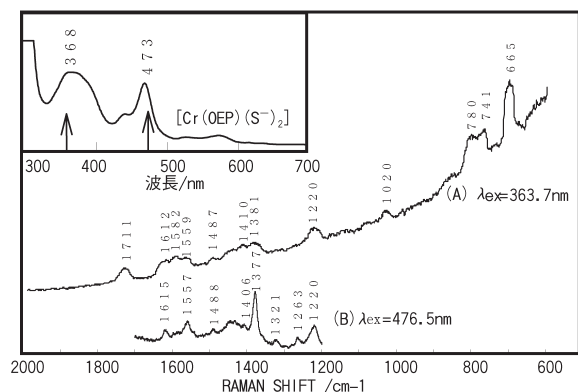
配位性の溶媒を加えたとき、その吸収スペクトルはNPからHPへと大きく変化するが、band II励起した両者のRRSに着目すると、 ν_4 の強度が若干弱くなっていたものの、ほとんどシフトはしなかった。これまで、 d_x 軌道が満たされた d^6 のFe(II)ポルフィリンに軸配位子としてS⁻が結合すると、 ν_4 の振動数が大きく低波数シフトする例が報告されている⁽⁶⁾。そこには、「配位子中の π 軌道が金属の d_x 軌道とポルフィリン環の π^* 軌道とともに相互作用して分子軌道を形成し、配位子の π 電子がポルフィリン環の π^* 軌道部分に流れ込む。これによって ν_4 の振動数が大きく低波数シフトする。」と説明されていた。本研究で観測したビスチオレート錯体もHPであることから、以下、この考え方をそのまま本実験結果に適用してみる。

d^3 の[Cr(OEP)]Clに軸配位子S⁻を結合させたとき、 ν_4

図3 Cr(TPP)Clと[Cr(TPP)(S⁻)₂]のRRS⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾

をはじめ、ほとんどの骨格振動モードがわずかしき低下していない。これは、 d^6 のFe(II)ポルフィリンの場合とは異なり、 d_x と d_{xy} 軌道を合わせてもd電子は3つしかなく、3つ分の電子の空きがあるため、配位子の π 電子が金属に流れ込んだ分のうち、一部しかポルフィリン環に流れ込んでいないからだとして何とか説明できる。一方、 d^6 の[Rh(OEP)(S⁻)₂]に軸配位子S⁻をつけた場合、Cr(III)よりd電子を3つ多く持ち、 d_x 軌道が満たされているにも関わらず、[Cr(OEP)]Clのとき以上に振動数 ν_4 ・ ν_2 の振動数シフトが認められないので、上の議論を適用しても説明ができない。よって、この場合は、配位子が中心金属と結合しても、その電子がポルフィリン環のLUMO (π^* 軌道)にまでほとんど流れ込んでいないことになる。ところが ν_3 に着目してみると、 8cm^{-1} も低波数シフトしているので、幾分かは幾何構造変化しているようである。では、この構造変化はどのように起こっているのだろうか。

ところで、クロム錯体でもロジウム錯体でも、ビスチオレートが結合して6配位になると、apバンドである ν_{19} が観測されている。このことは、ビスチオレート錯体になったとき、ポルフィリン平面の対称性が高く、平面性も高いことを示唆している。クロム(III)イオンとロジ

図4 363.7nmと476.5nmで励起した $[\text{Cr}(\text{OEP})(\text{S}^-)_2]$ のRRS

ウム (III) イオンのイオン半径はそれぞれ 0.76\AA と 0.81\AA ⁽¹¹⁾であるにも関わらず、core expansionモデル⁽¹²⁾から類推すると、ロジウム錯体のコアの方がクロム錯体のコアより小さいことになるので、 $[\text{Rh}(\text{OEP})]$ の方が $[\text{Cr}(\text{OEP})]$ より歪んでいると類推される。よって、ロジウム錯体がビスチオレート錯体になったとき ν_3 が低下したのは、軸配位子からの電子の流れ込みが影響したのではなく、金属が軸配位子に押し込められて、弱く立体反発的な相互作用をした結果、メチンブリッジ部分の結合が弱められたためであると考えた。

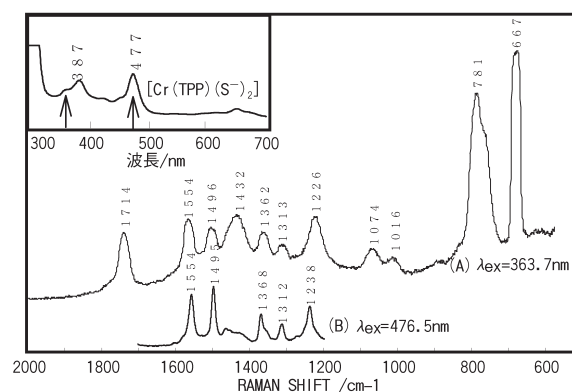
また、鉄錯体のように電子が流れ込めないのは、ロジウム (III) イオンの半径が鉄 (III) イオン(low spin)の半径 0.69\AA に比べて大きいことからポルフィリンの π 系と重なりあえる部分が少なく、弱くしか相互作用できていないためではないかと考えた。

金属とポルフィリン環との相互作用の弱さはサンプルを精製する途中の現象からも推測できた。というのは、 $[\text{Cr}(\text{OEP})]\text{Cl} \cdot [\text{Rh}(\text{OEP})]\text{Cl} \cdot [\text{Sb}(\text{OEP})]\text{Cl}$ を合成後カラムクロマトで精製しようとする、その途中で金属がはずれるといった現象が必ずみられたからである。ちなみに、このような現象は $[\text{Fe}(\text{OEP})]\text{Cl}$ ではみられない。

3.2 異なる励起波長で測定したRRSと各吸収帯の起源

bandII励起したときの $[\text{Cr}(\text{OEP})(\text{S}^-)_2] \cdot [\text{Rh}(\text{OEP})(\text{S}^-)_2]$ のRRSにおいて、ラマン強度に着目すると、 ν_4 と ν_2 のラマン線が強く観測されているので、 $[\text{Cr}(\text{OEP})(\text{S}^-)_2]$ や $[\text{Rh}(\text{OEP})(\text{S}^-)_2]$ のbandIIの遷移様式は $\pi - \pi^*$ 遷移であると考えた。しかし、面外方向への架橋部分の振動モードでapバンドである ν_{19} も同時に観測されたことから、 $[\text{Cr}(\text{OEP})(\text{S}^-)_2]$ や $[\text{Rh}(\text{OEP})(\text{S}^-)_2]$ のbandIIは $\pi - \pi^*$ 遷移以外に面外への電子遷移も含んでいるようである。

bandIII付近の波長で励起した $[\text{Cr}(\text{OEP})(\text{S}^-)_2]$ のRRSは分解能が高くないが、その強度パターンに着目する

図5 363.7nmと476.5nmで励起した $[\text{Cr}(\text{OEP})(\text{S}^-)_2]$ のRRS

と、bandII付近の波長で励起したRRSの強度パターンに比べて全対称骨格振動モードの相対強度が弱く観測された。よって、 $[\text{Cr}(\text{OEP})(\text{S}^-)_2]$ のbandIIIの電子状態は、bandIIのそれに比べて $\pi - \pi^*$ 遷移の寄与が幾分低いと考えた。

クロム TPP 錯体の場合、 $[\text{Cr}(\text{TPP})]\text{Cl}$ から $[\text{Cr}(\text{TPP})(\text{S}^-)_2]$ へ変化すると、 ν_4 である 1365 cm^{-1} のラマン線が期待とは逆に 4 cm^{-1} 高波数シフトし、相対強度も弱くなっているように見えた。不思議に思い、偏光RRSに着目したところ、 $[\text{Cr}(\text{TPP})(\text{S}^-)_2]$ の ν_4 領域にbandII励起で強く観測されたラマン線 (1369 cm^{-1})はdpバンドであった。このため、これを ν_4 ではなく ν_{12} として帰属した。また、その右肩に見られるラマン線 (1361 cm^{-1})の強度は弱いですが、その偏光解消度からこれを ν_4 として帰属した。そうすると、先ほどとは逆に、ビスチオレートの影響で 4 cm^{-1} 低波数シフトしていることになる。また、 $[\text{Cr}(\text{TPP})(\text{S}^-)_2]$ のbandIIの電子状態は、 $\pi - \pi^*$ 遷移の寄与がほとんどないことにもなる。

次にbandIII励起した $[\text{Cr}(\text{TPP})(\text{S}^-)_2]$ のRRSのスペクトルパターンについて議論する。363.7nm励起によるbandIIIの偏光RRSを観測していないので不確定要素は残るが、bandIIでの議論も併せて帰属すると、 1362 cm^{-1} のラマン線はおそらく ν_4 だと言える。すると、bandIII励起したときは、bandII励起の場合に比べ、 ν_4 のラマン線が強く観測されたことになり、 $[\text{Cr}(\text{TPP})(\text{S}^-)_2]$ のbandIIIの電子状態は、 $\pi - \pi^*$ 遷移の寄与が大きいことになる。

これまでHansonらは、HPであるアンチモン3価やリン3価のコア部分や、鉄に軸配位子としてCOと SCH_3^- を結合させたモデルを計算して、 $[\text{Sb}(\text{OEP})]\text{Cl}$ 、 $[\text{P}(\text{OEP})]\text{Cl}$ 、チトクロムp-450COが示す2本の強い吸収帯のうち、bandIIの起源はいずれの場合も軸配位子からポルフィリン環への電子遷移であると説明した⁽³⁾⁽⁴⁾。さらに、これらの基底状態において軸配位子からポルフィリン環への

電子の流れ込みが起こっており、このような幾何構造にあることが吸収帯の起源と密接に関係している旨の議論も展開していた。この考察のはじめに、今回観測した錯体にもチトクロムp-450COでの議論を用いようとしたのはこの説明を受け入れようとしていたためでもある。この計算結果に基づく議論は果たして受け入れ可能な議論なのであろうか。

これまで、我々は、[Sb(OEP)]ClのbandII・bandIII励起のRRSを観測し、計算で予測されたような明らかなCT性を観測できなかったことをすでに報告した⁽¹³⁾。この結果は計算による予想を支持しなかった。今回観測した[Cr(OEP)(S⁻)₂]や[Rh(OEP)(S⁻)₂]のRRSでも明らかなCT性を観測できなかった。これらから、[Cr(OEP)(S⁻)₂]や[Rh(OEP)(S⁻)₂]の場合、軸配位子からの電子の流れ込みはほとんど起こっていないように思えた。また、これまでに我々が骨格振動領域で観測したHPのRRSいずれもが、apバンドを持っていた⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。これらHPでは、比較的大きなイオン半径をもつ中心金属が軸配位子に押し込められながら、ポルフィリン環と弱く相互作用して、平面の対称性を高く保っている。むしろ周囲置換基を変えて、[Cr(TPP)(S⁻)₂]としたときに、明らかに $\pi-\pi^*$ 遷移の寄与がほとんどなくなっていると言える結果が得られた。[Cr(TPP)]Clを精製したときには、[Fe(OEP)]Clのときと同様に、金属がはずれるというようなことはない。この場合は、金属とポルフィリンが強く結びついているようである。クロム(III) OEP錯体のときには金属がはずれやすく、TPP錯体の時にはほとんどはずれないという一見奇妙な現象が起こっているが、TPP錯体ではapバンドが観測されていないことから、ポルフィリン平面が歪んででも金属と強く結びついていると考えれば納得できる。

このように、HPには金属とポルフィリン環が強く結びついている場合と弱くしか相互作用していない場合があるようである。今回観測したような、弱くしか相互作用していないHPが示す強い2本の吸収帯の起源を、チトクロムp-450COの場合に考えたれたメカニズムで説明することはできないのではないだろうか。

参考文献

- (1) M.Gouterman, in *The Porphyrins*, Vol.III, ed.D.Dolphin(Academic Press)
- (2) H.Sakurai, T.Yoshimura, *Inorg.Chem. Vol.24, No.25*, (1985)
- (3) L.K.Hanson, W.A.Eaton, S.G.Sligar, I.C.Gunsalus, M.Gouterman, C.R.Connell, *J.Am.Chem.Soc.*, Vol.98, No.9, 2672-2674, (1976)
- (4) P.Sayer, M.Gouterman, C.R.Connell, *J.Am.Chem.Soc.*, Vol.99, No.4, 1082-1087, (1977)
- (5) Y.Ozaki, T.Kitagawa, Y.Kyougoku, Y.Imai, C.Hashimoto, R.Sato, *Biochemistry*, Vol.17, No.26, 5826-5831(1978)
- (6) D.A.Summerville, R.D.Jones, B.M.Hoffman, F.Basolo, *J.Am.Chem.Soc.*, Vol.99, No.25, 8195-8202, (1977)
- (7) H.Ogoshi, J.Setsune, T.Omura, Z.Yoshida., *J.Am.Chem.Soc.*, Vol.97, No.22, 6461-6466, (1975)
- (8) H.Sakurai, H.Uchikubo, K.Isizu, K.Tajima, Y.Aoyama, H.Ogoshi, *Inorg.Chem.Vol.27, No.15*, 2691-2695, (1988)
- (9) 石丸裕士 城森敏夫 辻内伸仁 泉生一郎 寺岡淳二、第48回錯体化学討論会講演要旨集、p.468 (1998)
- (10) 石丸裕士 城森敏夫 辻内伸仁 寺岡淳二、日本化学会、第76春季年会講演予稿集II、p.1361 (1999)
- (11) 化学便覧改訂4版
- (12) N.Parthasarathi, C.Hansen, S.Yamaguchi, T.G.Spiro, *J.Am.Chem.Soc.*, Vol.109, No.13, 3865-3871, (1987)
- (13) J.Teraoka, H.Ishimaru, *Chemlett.*, 1293-1294, (1997)
- (14) J.Teraoka, S.Hashimoto, H.Sugimoto, M.Mori, T.Kitagawa, *J.Am.Chem.Soc.*, Vol.109, No.1, 180-184, (1987)

謝 辞

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。