

2P144 金属ポルフィリンの振電バンドと磁気円二色性スペクトル

(北里大院理¹、北里大理²) ○三池 勝¹、松沢英世²、石川春樹²

Magnetic Circular Dichroism for Vibronic band of Metalloporphyrins

(Kitasato Univ)

○Masaru Miike, Hideyo Matsuzawa, Haruki Ishikawa

【序】金属ポルフィリンはクロロフィルやヘムなどのモデル分子であり、可視部から近紫外部にかけてポルフィリンの(π, π^*)遷移に基づく吸収を示す。B帯(近紫外部)は非常に強い吸収を示すのに対し、Q帯(可視部)は禁制遷移の性格をもち、明瞭な振動構造を伴って現れるのが特徴である。Q帯の強度や振電構造の現われ方は、ポルフィリンや中心金属の種類を変えることで変化する。本研究は金属ポルフィリンのQ帯領域の振電バンドに観られる磁気円二色性(MCD)に注目し、ポルフィリンや中心金属の違いがもたらすQ帯とB帯の相互作用の変化を角運動量の観点から明らかにすることを目的とする。Fig.1はポルフィリン TPP (5,10,15,20-tetraphenylporphyrin)と OEP (2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin)がつくる金属ポルフィリン(MTPP, MOEP)の構造を示す(M = (H⁺)₄, Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II))。

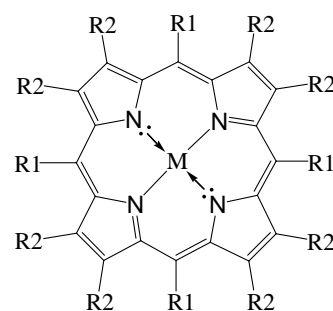


Fig.1 MTPP と MOEP の構造：MTPP (R1 = Ph, R2 = H)；MOEP (R1 = H, R2 = Et.)

【実験】金属ポルフィリンは文献の方法で合成・精製した。UV-Vis は日本分光 V-760 形分光光度計，MCD は日本分光 J-720 形円二色分散計を用い 1.5 T の磁場下で測定した。

【結果と考察】MTPP, MOEP の MCD を吸収(AB)スペクトルとともに Fig.2 に示す。MCD は吸収極大位置を中心にして分散形のシグナルを示す A 項(磁場による Zeeman 分裂に起因)が主成分になって観測される。MTPP では、M が Zn, Cu, Ni, Co になるにつれて Q₀₁ 帯に対する Q₀₀ 帯の吸収強度が相対的に減少し、MOEP は Q₀₀ 帯の方が Q₀₁ 帯に比べて吸収強度は大きい、その相対強度は Ni(II)のとき最も大きい。金属の違いによる MCD のキャラクターの変化を調べる目的で、形状関数として Gaussian と Lorentzian を仮定し、実測の AB, SD, MCD の simulation を行った([1])。Simulation (形状関数：Gaussian)から得られる解析結果を Table に示した。Δ は Q₀₀ 帯と B 帯の遷移エネルギーの平均を表し、δ は金属ポルフィリンの励起状態を a_{1u} → e_g, a_{2u} → e_g の重ねあわせで考えたときの励起エネルギーの差である。A/D は MCD A 項の大きさを D(双極子強度)で割った値である。MTPP, MOEP で観測される Q₀₁ 帯

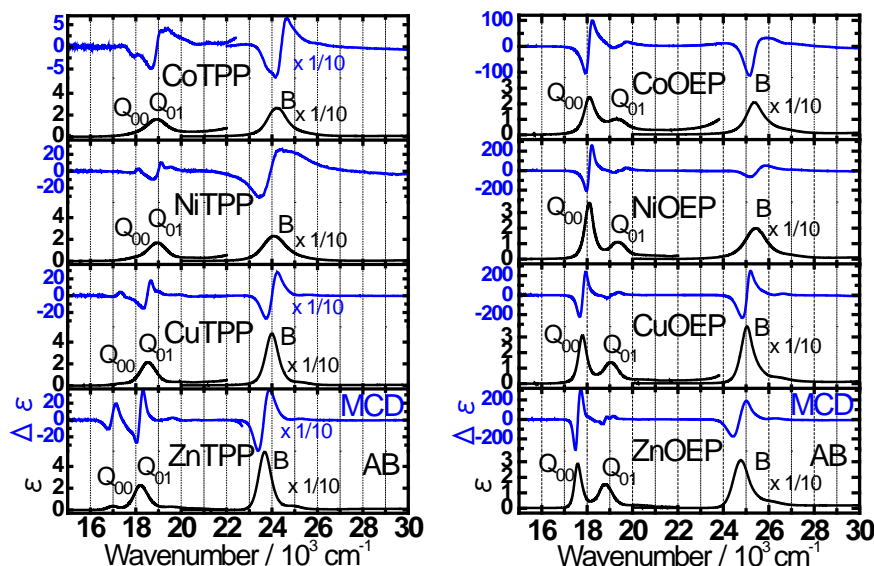


Fig.2 吸収($\epsilon / 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), MCD($\Delta \epsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) スペクトル.

はポルフィリン環の呼吸振動($\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$)に帰属され、全対称 A_{1g} 呼吸振動の寄与は、 Q_{01} 帯に強い A 項のシグナルを誘起するが、 Q_{00} 帯に対する Q_{01} 帯の A/D の値は小さい [$A/D(Q_{01}/Q_{00})$]。 c の値は、 Q_{00} の A/D にホアン・リー因子 S (Franck-Condon 因子) をかけて得られる Q_{01} 帯の A/D にさらに何倍の因子をかければ実測の $A/D(Q_{01})$ を再現できるかを示したものである (S は ZnTPP, ZnOEP の蛍光の Stokes シフトから見積もられる値から MTPP : 0.19, MOEP : 0.089 とした)。 $c > 1$ は、Franck-Condon 因子から推測される値以上の軌道角運動量の増大を意味するが、大まかに見て c の値は δ が大きくなる程大きい値を示している。 Q_{00} 帯の吸収強度が小さく、 B 帯から直接遷移強度が得られなくなる程、 A 項の寄与が減少する。各吸収帯に寄与する振動モードとして、 B 帯: A_{1g} , Q_{00} 帯: B_{1g} , B_{2g} , Q_{01} 帯: A_{2g} が考えられるので、 Q 帯領域について全対称振動以外の振動(B_{1g} , B_{2g} , A_{2g})の効果も考慮した考察を進める予定である。

Table Excited States and Faraday Parameters for MTPP and MOEP.

	MTPP				MOEP				
	Co	Ni	Cu	Zn	Co	Ni	Cu	Zn	
Δ [10^3 cm^{-1}]	21.00	20.99	20.66	20.34	21.73	21.76	21.42	21.18	
δ [cm^{-1}]	-234	-260	-480	-510	2040	2200	1800	1670	
A/D [μB]	Q_{00}	1.664	1.384	0.7129	0.9572	1.150	1.628	1.679	2.298
	Q_{01}	0.1307	0.2395	0.4126	0.6278	0.6819	1.093	0.9102	0.7395
	B	0.1639	0.0768	0.2159	0.2532	0.1420	0.1574	0.2819	0.2579
$A/D(Q_{01}/Q_{00})$	0.0786	0.173	0.579	0.656	0.593	0.671	0.542	0.322	
c	0.405	0.911	3.05	3.45	6.66	7.54	6.09	3.62	