

2Bp14 ニッケルオクタエチルポルフィリンの光誘起配位反応: 配位子の配位サイト数による違い

(神戸大院自然¹、神戸大分子フォト²、科技団さきがけ研究²¹³) ○名本陽介¹、水谷泰久^{1,2,3}

【序】 電子基底状態のニッケルポルフィリンは、ピリジンなどの弱い配位性溶媒中では 4 配位状態(A_{1g} 状態)が支配的となる。一方、ニッケルポルフィリンを π - π^* 励起状態に光励起すると 300 fs 以内にニッケルの d_{z^2} 軌道から $d_{x^2-y^2}$ 軌道に電子が励起された B_{1g} 状態が生成する(図 1)。d 電子配置が変化することで溶媒分子とニッケルとの親和性が上がり、溶媒が二分子配位した 6 配位状態($B_{1g}(L)_2$ 状態)を生成する。この性質を利用することで、光励起をスタートトリガーとして溶質分子に溶媒分子が配位する過程を調べることができる。本研究ではピコ秒時間分解共鳴ラマン

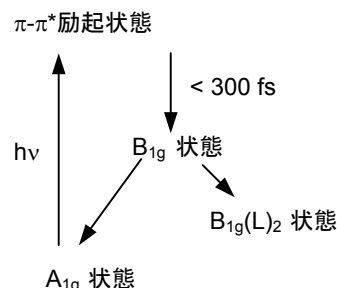


図 1. 弱配位性溶媒中のニッケルポルフィリンの光反応

分光法を用いて、ニッケルオクタエチルポルフィリン(NiOEP)の光誘起配位過程について調べた。配位子であるピリジンとピラジンの配位速度を比較し、配位のダイナミクスについて議論する。

【実験】 ピコ秒時間分解共鳴ラマン測定には既報の装置を用いた。ポンプ光波長は 550 nm、プローブ光波長は 435 nm とした。試料は NiOEP をピリジン-ベンゼン溶液(ピリジンのモル分率:0.4)、ピラジン-ベンゼン溶液(ピラジンのモル分率:0.4)に溶かしたものを用いた。

【結果】 ピリジン-ベンゼンおよびピラジン-ベンゼン混合溶液中の NiOEP の時間分解共鳴ラマンスペクトルをそれぞれ図 2 および図 3 に示す。

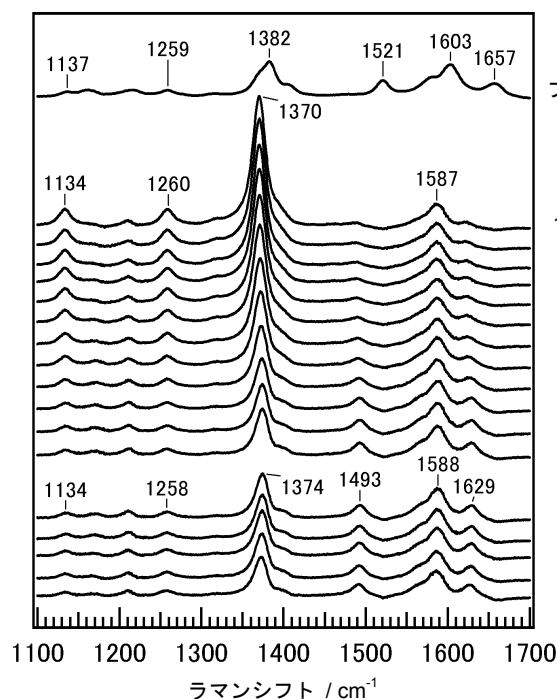


図 2. NiOEP/ピリジン-ベンゼン溶液の時間分解共鳴ラマンスペクトル

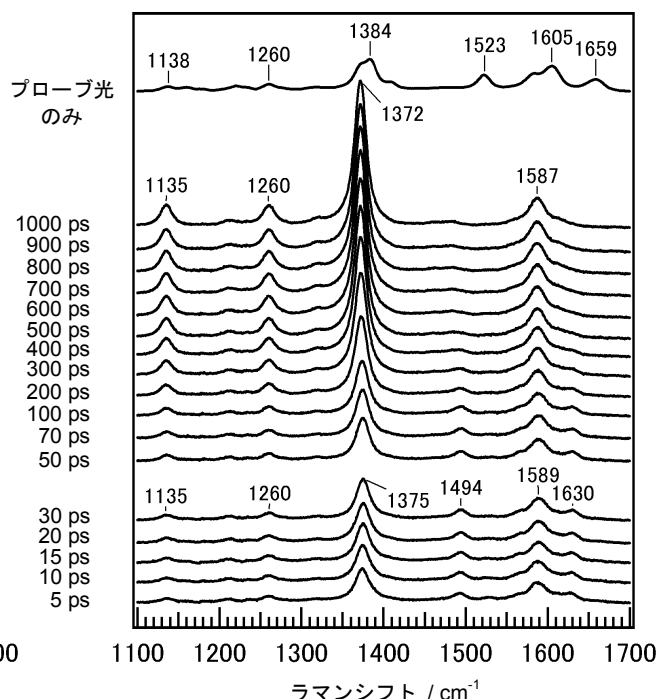


図 3. NiOEP/ピラジン-ベンゼン溶液の時間分解共鳴ラマンスペクトル

図 2 より、5 ps から 30 ps の時間領域では、1134 (ν_5), 1258 (CH_2 ひねり振動), 1374 (ν_4), 1493 (ν_3), 1588 (ν_2), 1629 (ν_{10}) cm^{-1} のバンドが成長していることがわかる。このスペクトルはベンゼン溶液中で報告されている B_{1g} 状態のもの²⁾と一致する。このことからピリジン-ベンゼン混合溶媒中において光励起後に数ピコ秒で B_{1g} 状態が生成しているということが分かった。また、図 3 に示すピラジン-ベンゼン混合溶媒中の時間分解共鳴ラマンスペクトルでも同様の結果が観測された。

30 ps 以降では、1134 (ν_5), 1260 (CH_2 ひねり振動), 1370 (ν_4), 1587 (ν_2) cm^{-1} のバンド強度が時間の経過とともに増大した。これらのバンドはピペリジン溶液中で観測された $\text{B}_{1g}(\text{L})_2$ 状態状態のもの²⁾と一致することから 30 ps から 1000 ps の時間帯で $\text{B}_{1g}(\text{L})_2$ 状態が生成していることがわかった。この点に関しても、図 3 に示すピラジン-ベンゼン混合溶媒中についての時間分解共鳴ラマンスペクトルで同様の結果が観測された。またここには示さないが、両溶液中において 5 ps から 1000 ps の時間帯で B_{1g} 状態から A_{1g} 状態への緩和も観測された。

ν_4 , CH_2 ひねり振動, ν_5 バンドのバンド強度を遅延時間に対してプロットしたものを図 4 に示す。これらのバンド強度は B_{1g} 状態及び $\text{B}_{1g}(\text{L})_2$ 状態の両方の寄与を含んでいる。実験結果を図 1 のスキームをもとにフィットした結果が実線である。ここでは同じ量の B_{1g} 状態が生成したときにどれだけの $\text{B}_{1g}(\text{L})_2$ 状態が生成したかをみるために、30 ps 以前の時間帯のバンド強度をそろえて示してある。図 4 より 30 ps 以降、つまり B_{1g} 状態から $\text{B}_{1g}(\text{L})_2$ 状態が生成する時間領域ではピラジンをういたほうがピリジンをういたときよりもバンド強度が大きく、 $\text{B}_{1g}(\text{L})_2$ 状態がより多く生成していることがわかった。これは配位サイトである窒素原子の数を反映していると考えられる。また、 $\text{B}_{1g}(\text{L})_2$ 状態が生成する過程で配位子が一分子だけ配位した五配位状態($\text{B}_{1g}(\text{L})$ 状態)に帰属されるバンドは観測されなかった。

【考察】 $\text{B}_{1g}(\text{L})$ 状態が観測されなかったことから $\text{B}_{1g}(\text{L})$ 状態の寿命は非常に短いと考えられる。これは、① $\text{B}_{1g}(\text{L})$ 状態が非常に不安定ですぐに B_{1g} 状態に戻る、② $\text{B}_{1g}(\text{L})$ 状態から $\text{B}_{1g}(\text{L})_2$ 状態への反応速度が非常に速い、という二つの可能性が考えられる。配位反応は数百ピコ秒で進んでいるのに対して、回転緩和時間が数ピコ秒、並進緩和時間はサブピコ秒の桁であることを考えると①の可能性が高い。今回、配位子の配位サイト数に応じて $\text{B}_{1g}(\text{L})_2$ 状態の生成速度が速くなったということは、 $\text{B}_{1g}(\text{L})$ 状態の寿命が配位子の回転緩和時間程度あるいはそれ以下であることを示唆している。

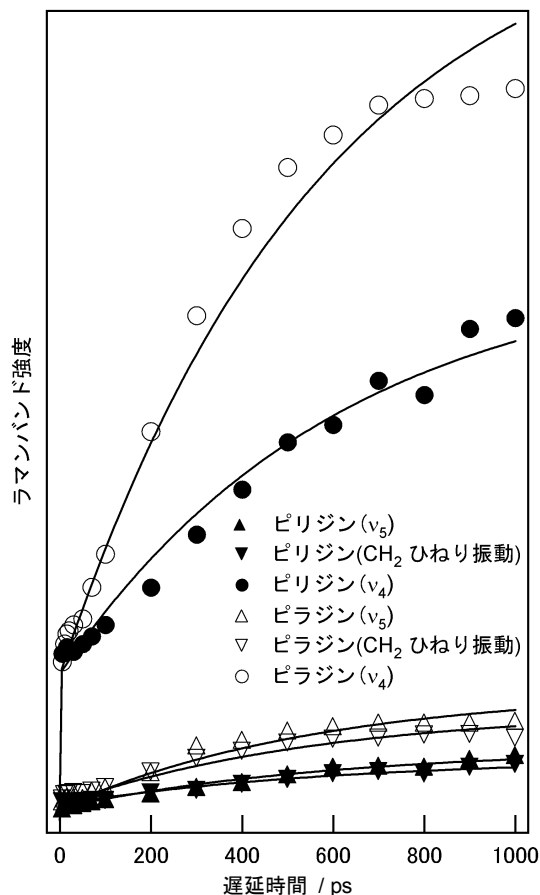


図 4. NiOEP、ピリジン-ベンゼン溶液中とピラジン-ベンゼン溶液中のバンド強度の遅延時間変化

1) Y. Mizutani and T. Kitagawa, Chem. Record, **1**, 258 (2001)

2) Y. Uesugi, Y. Mizutani, and T. Kitagawa, J. Phys. Chem. A, **102**, 29 (1998)