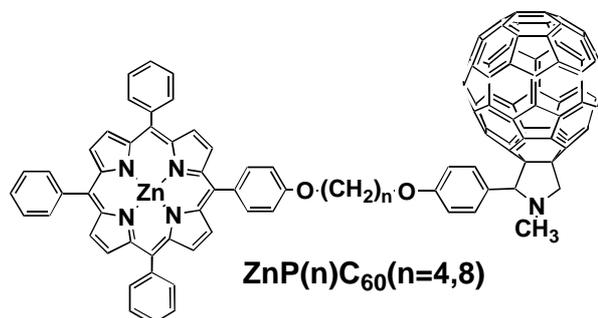


2P127 亜鉛ポルフィリン-C₆₀ 連結化合物の光誘起電子移動反応に対する 磁場効果: 鎖長と温度の効果

(九大院工) 原田聡子, 米村弘明, 森部真也, 山田淳

【序言】 近年、フラーレン(C₆₀)は特徴ある光物性を有するため光化学や電気化学で注目され、活発に研究されている。その中で、C₆₀ とドナーを連結した化合物の光誘起電子移動反応において、光誘起電荷分離を促進し、電荷再結合を抑制するという興味深い特徴が報告されている。しかしながら、C₆₀ が非常に高い励起三重項の量子収率を持つ事にかかわらず、これらの研究は励起一重項からの電子移動反応を研究対象としたものが殆どである。この背景を鑑み、当研究室では亜鉛ポルフィリンとC₆₀をメチレン鎖8個でつないだ連結化合物(ZnP(n)C₆₀(n=8))の光誘起電子移動反応を研究した。そして、励起三重項からの光誘起分子内電子移動反応によって生成した、光生成三重項ピラジカルの減衰速度に対する興味深い磁場効果を報告した。¹⁾

今回は、メチレン鎖長の異なる ZnP(n)C₆₀(n=4) を新たに用い、亜鉛ポルフィリン-C₆₀ 連結化合物の磁場効果に対する鎖長と温度の効果について検討を行ったので報告する。



【実験】 ZnP(n)C₆₀(n=4,8)のベンゾニトリル溶液を Nd-YAG レーザーによって光励起(532nm)し、過渡吸収スペクトルを測定した。磁場を変化させながら、ピラジカルの減衰速度に及ぼす磁場の影響を各種温度で測定した。

【結果及び考察】 まず ZnP(4)C₆₀ の過渡吸収スペクトル測定より、ベンゾニトリル溶液では 670nm 付近にポルフィリンカチオンラジカルに帰属される吸収が確認された。このことから ZnP(8)C₆₀ と同様に、亜鉛ポルフィリン励起三重項(³ZnP^{*})、もしくはフラーレン励起三重項(³C₆₀^{*})からの分子内電子移動反応が起こり、三重項ピラジカルが生成している事が示された。このピラジカルの減衰曲線を一次の動力学で解析し、ピラジカルの減衰速度定数(k_d)を求めた。

460nm におけるピラジカル減衰速度定数 k_d の磁場強度依存性及び温度効果を図 2 に示す。

ZnP(4)C₆₀ では、288K において k_d は磁場の印加によって 0.1T 付近まで急激に減少し、さらに 1.0T まで磁場の増加に伴って徐々に増加するという磁場効果を観測した。0.1T 以降の高磁場における興味深い挙動は、C₆₀ の特性に起因していると考えられる。ZnP-C₆₀ 系の場合、C₆₀ がプロトンによる核スピンを持たないため異方的超微細相互作用

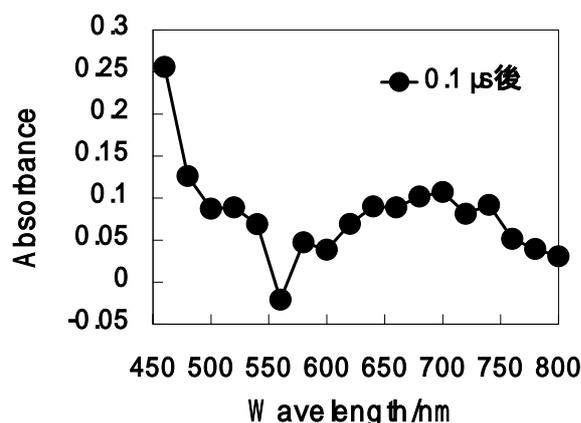


図 1 ベンゾニトリル中における ZnP(4)C₆₀ の過渡吸収スペクトル(288K)

用による影響が小さく、高磁場領域ではスピン緩和の異方的ゼーマン相互作用の寄与が大きくなったと考えられる。323Kでは、低磁場領域での k_d の減少率が小さくなった。また 0.6T 以上において 0T の場合より k_d は大きくなり、288K の場合と比較して 1.0T までの k_d の増加が顕著になった(図 2・左)。低磁場領域における挙動は、高温になることにより SOC 誘起による三重項ピラジカルから直接基底状態になる過程(SOC 過程)の寄与が大きくなったためであると考えられる。高磁場領域では、スピン緩和が分子の回転相関時間 τ_c に依存するため、異方的ゼーマン相互作用の寄与が温度によって影響を受けたと考えられる。

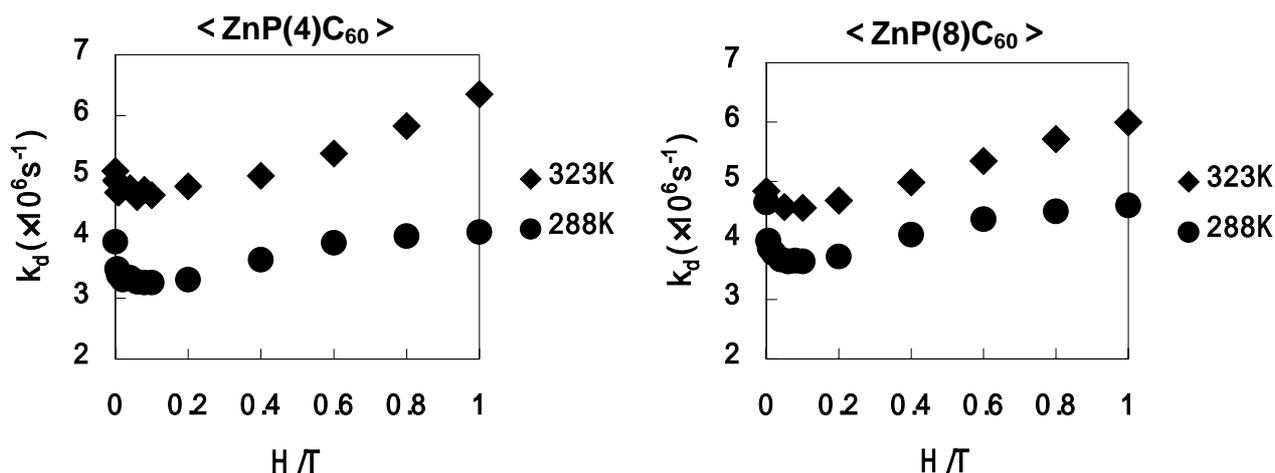


図 2 ベンゾニトリル中における ZnP(n)C₆₀(n=4,8)の減衰速度定数 k_d の磁場強度依存性(288K,323K)

また ZnP(8)C₆₀ の場合(図 2・右)も、ZnP(4)C₆₀ と類似した温度効果が得られた。ZnP-C₆₀ 連結化合物の磁場効果に対する鎖長・温度(288K,323K)の影響を比較すると、低温(288K)かつ鎖長が長いほど大きな磁場効果が観測されることがわかった。

以上のことから、フレキシブルなメチレン鎖を持つ ZnP-C₆₀ 連結化合物の磁場効果の大きな因子の一つとして、周囲の環境によって影響を受ける分子運動が挙げられる。高温(323K)ではかなり分子運動が活発になり、平均的な D-A 間距離が低温に比べて短くなると考えられる。そのため低磁場領域においては、高温なほど磁場に依存しない SOC 過程が大きくなる事で磁場効果が小さくなり、高磁場領域においては温度に依存する分子の回転相関時間 τ_c が変化することで、異方的ゼーマン相互作用の寄与に違いが現れたと考えられる。

【結言】 ZnP-C₆₀ 連結化合物では鎖長と温度によって異なる磁場効果を観測し、低温かつ鎖長が長いものほど磁場効果の逆転現象が明確に得られた。また、高磁場領域においては 0T より k_d が大きくなる興味深い磁場効果を観測し、これは異方的ゼーマン相互作用が原因となって起こっている事が明らかとなった。

【参考文献】

1) H. Yonemura, H. Nobukuni, S. Moribe, S. Yamada, Y. Fujiwara, Y. Tanimoto, *Chem. Phys. Lett.*,358,417 (2004).