

励起一重項ポルフィリンからの光誘起電子移動反応における磁場効果

(埼玉大院・理工) ○神戸 正雄, 若狭 雅信

これまで光誘起電子移動反応に対する磁場効果の研究は主に励起三重項状態からの反応を対象として行われてきた。一方、光合成モデル化合物であるポルフィリンと電子受容体との連結対はこれまで様々な受容体に関して合成され、その光化学が研究されてきた。磁場効果に注目すると、生体試料を用いた電子移動ダイナミクスの磁場効果の研究は数例であるが報告されている。しかし、その詳細な検討は未だなされていない。そこで我々は励起一重項状態からの光誘起電子移動反応に関する磁場効果を検討するため、ポルフィリン-キノン連結対を合成し、ナノ秒およびピコ秒レーザーフラッシュホトリシス測定を行い、ピコ秒領域のスピンドイナミクスに対する磁場効果を研究した。

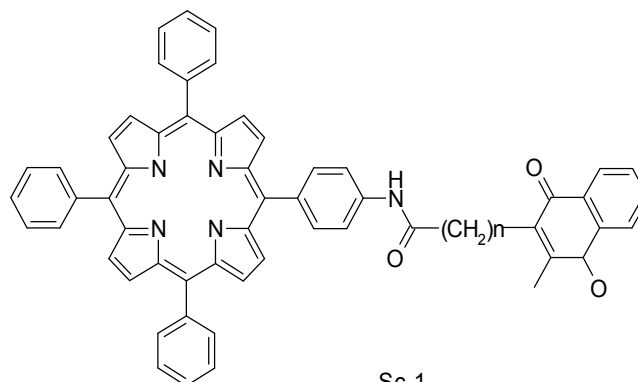
電子供与体となるテトラフェニルポルフィリン(TPP)と、電子受容体となる 2-メチル-1,4-ナフトキノン(2MNQ)を、アミド結合を介したメチレン鎖((CH₂)_n, n=2, 4, 8)により連結した(Sc.1)。この連結対の過渡吸収を種々の溶液中で測定した。過渡吸収測定を 0 ~ 1.6 T の磁場下で行い、アニオンラジカルの吸収に対する磁場効果を調べた。

過渡吸収測定は Nd:YAG レーザー第二高調波(ns レーザー: Quant-Ray, GCR-11, 7 ns fwhm および ps レーザー: Ekspla, PL3142B, 30 ps fwhm)を励起光としてポルフィリンのみを選択的に励起し、Xe フラッシュランプをモニター光として行った。ピコ秒過渡吸収はストリークカメラ(Hamamatsu, C2830, M2548, C4880-11)を用いて行った。ストリークカメラを用いた過渡吸収は以下の手順による。(1)背景 $I_{BG}(\lambda, t)$ の測定(モニター光、励起光ともにシャッターを用いて遮光)。(2)モニター光 $I_M(\lambda, t)$ の測定(モニター光のみ照射)。(3)発光信号 $I_{EM}(\lambda, t)$ の測定(励起光のみ照射)。(4)吸収信号 $I_A(\lambda, t)$ の測定(モニター光、励起光ともに照射)。(5)透過率 $T(\lambda, t)$ および吸光度 $A(\lambda, t)$ を次式により算出した。

$$T(\lambda, t) = \frac{I_A(\lambda, t) - I_{EM}(\lambda, t)}{I_M(\lambda, t) - I_{BG}(\lambda, t)}, \quad A(\lambda, t) = \log T(\lambda, t)$$

2MNQ アニオンラジカルは 440 nm 付近に吸収を持つことが知られているため、磁場効果の測定は 440 nm において行った。一方、TPP の T-T 吸収も 450 nm 付近に吸収を持つため、これらの吸収を完全に分離することはできない。しかし、T-T 吸収の寿命は磁場により変化しないので、2 つの成分の吸収が重なる波長においても、磁場の印加による変化は 2MNQ アニオンラジカルによると考えられる。

連結対(n=4)のナノ秒過渡吸収スペクトルを図 1 に示す。440 nm の強い吸収は 2MNQ アニオン



Sc.1

ラジカルによるものと考えられる。また、TPP の T-T 吸収のある 690 nm、750 nm 付近の吸収がクエンチされ 670 nm、790 nm に TPP カチオンラジカルの吸収が現れている。これらのことから、連結対においても、励起一重項状態から項間交差して生じた励起三重項状態からの電子移動反応が起こっていることが示唆される。

次に、ピコ秒過渡吸収過渡吸収による 440 nm および 650 nm の吸収および発光の時間変化を測定した。合成した連結対($n=4$)では励起一重項からの効率的な電子移動が起こっておらず、結果として強い TPP の T-T 吸収の重なった吸収が観測された。発光の寿命から励起一重項消光量子収率は 0.16 程度(THF 中)と考えられる。また、1.6 T の磁場の印加では明確な磁場効果は観測されなかった。鎖長が短い連結対($n=2$)では励起一重項消光量子収率は 0.32 程度(THF 中)となり、電子移動効率が增大した。これらの連結対のピコ秒領域での 0~1.6 T の磁場下における過渡吸収の時間変化とそのスピンドYNAMIXS について詳細を議論する。

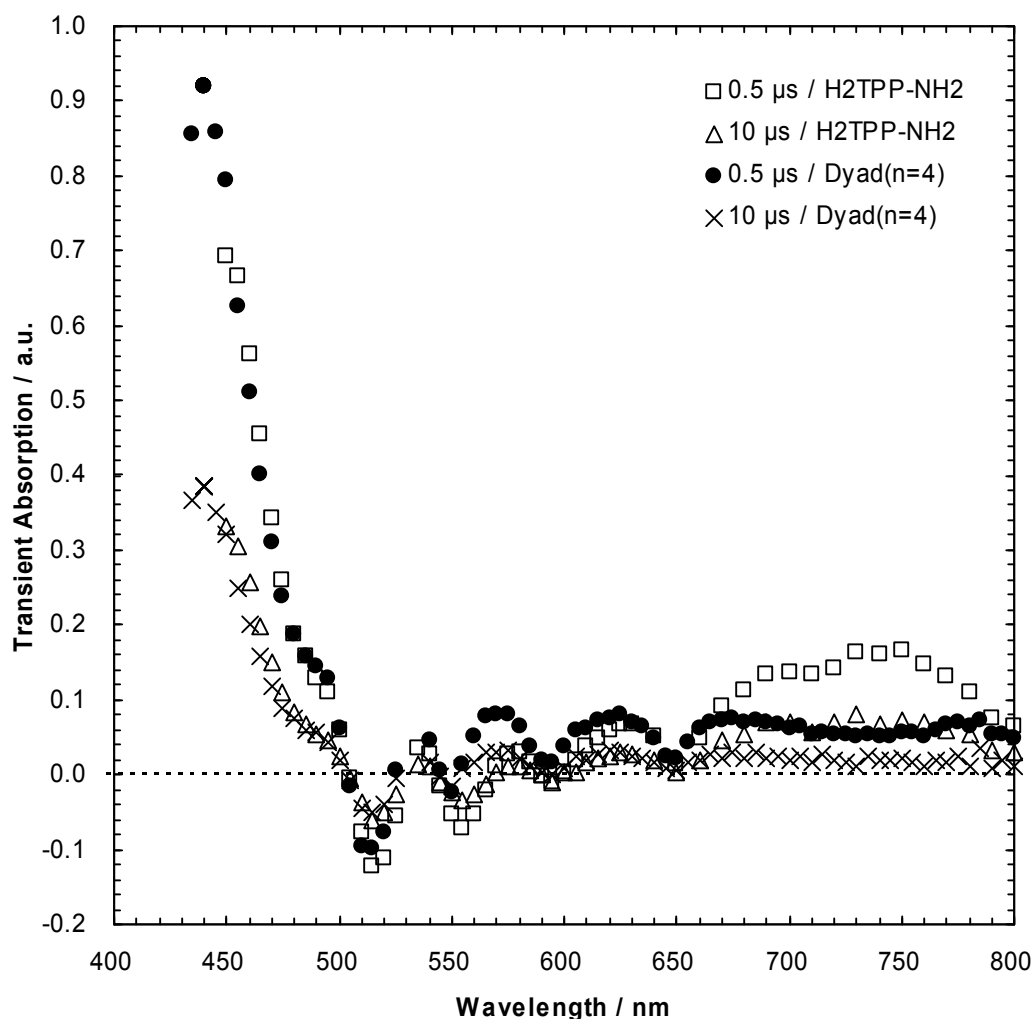


図 1. 連結対($n=4$)と 4-aminophenyl-triphenyl-porphyrin($H_2TPP-NH_2$)の過渡吸収スペクトル (THF 中, 0.1 mM, 室温, 532 nm 励起, $\eta = 0.58$ cP (298 K))