

第一章 序論

紫質環 (porphine) 的結構如圖 1-1 (A) 所示，由四個吡咯 (pyrrole) 以四個未飽和 methine bridge (=CH-) 相連接所組成。紫質在光合作用 (photosynthesis process) 以及血液中氧的傳輸過程扮演著重要的角色。近年來，紫質被廣泛應用在許多方面：光子動力治療 (photodynamic therapy)、光電元件 (optoelectronic devices)、分子邏輯元件 (molecular logic devices) 以及太陽能的吸收與儲存 (artificial solar energy harvesting and storage scheme)。^[1-4] 因此，對於紫質的光譜性質與光物理、化學反應，以及分子間電子與能量轉移過程的了解變得益發重要。

1-1 紫質在生物系統的作用

紫質及其還原形式 (reduced form) 的分子 (例如：原血紅素、葉綠素、、等等) 廣泛存在於自然界中；原血紅素 (Heme, 結構如圖 1-1 (B) 所示)，是一以鐵二價離子 (Fe^{2+}) 為其中心配位金屬的紫質，存在於血紅素 (hemoglobin) 及肌紅蛋白 (myoglobin) 中，在生物體內分別負責氧的傳輸與儲存。葉綠素 (Chlorophyll, 結構如圖 1-1 (C) 所示)，是一還原形式的紫質，中心配位金屬為鎂二價離子 (Mg^{2+})，此分子大量存在於高等植物的葉肉細胞中，為光合作用進行時不可或缺的一環。

1-1-1 原血紅素 (Heme)

人體血液內的血紅素負責將氧氣由肺部傳送到身體組織，並帶走組織 (tissue) 所產生的二氧化碳，將它帶到肺部呼出體外。每一個血紅素含有四個次單元 (subunit)，而

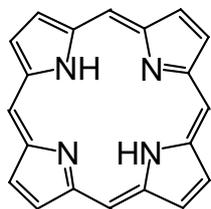
[1] Sternberg, E. D.; Dolphin, D.; Bruckner, C. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4151.

[2] Lammi, R. K.; Ambrose, A.; Balasubramanian, T.; Wagner, R. W.; Bocian, D. F.; Holten, D.; Lindsey, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7579.

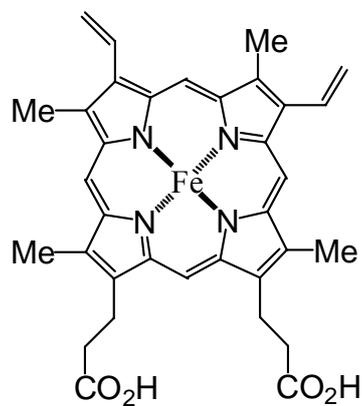
[3] Remacle, F.; Speiser, S.; Levine, R. D. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5589.

[4] Van Patten, P. G.; Shreve, A. P.; Lindsey, J. S.; Donohoe, R. J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4209.

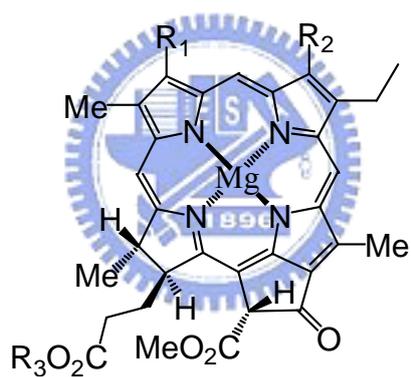
(A)



(B)



(C)



a : $R_1 = \text{CH}_2\text{=CH-}$; $R_2 = \text{Me}$; $R_3 = \text{phytyl}$

b : $R_1 = \text{CH}_2\text{=CH-}$; $R_2 = \text{-CHO}$; $R_3 = \text{phytyl}$

c : $R_1 = \text{-CH}_2\text{-}$; $R_2 = \text{Me}$; $R_3 = \text{phytyl}$

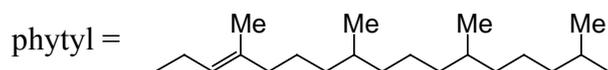


圖 1-1. (A) 紫質； (B) 原血紅素； (C) 葉綠素的分子結構。

每個次單元具有一個原血紅素。原血紅素上的鐵離子與紫質上的四個氮及血紅素上的一個組胺酸 (histidine) 形成配位鍵 (coordinate bond)，其第六個配位鍵則提供氧氣的鍵結，並藉由血液的流動達到氧氣的傳送。

1-1-2 葉綠素 (Chlorophyll)

光合作用將太陽能轉換為化學能。植物行光合作用，利用太陽能合成有機物，將化學能儲存在分子中，用來驅動生物體內的各項工作。在這個過程中，光能被用來氧化水釋放出氧氣及電子，並還原二氧化碳合成碳水化合物 (carbohydrate)，提供動植物所需能量。在這個過程中，葉肉中的葉綠素負責吸收所需的太陽光及電子轉移的工作。

1-2 紫質及鋅紫質的靜態光譜及動態學 (dynamics) 相關研究

紫質分子的吸收及螢光性質以及奈秒 (nanosecond, ns) 時間範圍的 S_1 激發態生命期及毫秒 (millisecond, ms) 時間範圍的 T_1 激發態生命期已被廣泛的研究。^[5,6] 其中，free-base 5,10,15,20-tetraphenylporphine (以下簡稱 H_2TPP) 及 zinc 5,10,15,20-tetraphenylporphine (以下簡稱 $ZnTPP$) 為兩個具重要參考價值的分子。

1-2-1 H_2TPP 及 $ZnTPP$ 的吸收、螢光光譜及量子效率 (quantum yield)

H_2TPP 溶於苯中的吸收及螢光光譜已有文獻發表，如圖 1-2 (A) 所示。^[7] 其吸收光譜具有兩個頻帶，B (或稱 Soret 頻帶， $S_2 \leftarrow S_0$ 躍遷) 及 Q 頻帶 ($S_1 \leftarrow S_0$ 躍遷)，其中最大強度吸收的 Q 頻帶為 $Q_y(1,0)$ ，其括號內的數字分別表示較高及較低電子組態的 Franck-Condon active vibrational mode 的量子數 (quantum number)。其 T_1 激發態的能階位置低於 Q_x 激發態。在其螢光光譜上，主要有 $Q_x(0,0)$ 及 $Q_x(0,1)$ 兩頻帶，螢光量

[5] Ohno, O.; Kaizu, Y.; Kobayashi, H. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 1779.

[6] Pekkarinen, L.; Linschitz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 2407.

[7] Baskin, J. S.; Yu, H.-Z.; Zewail, A. H. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 9837.

子效率為 0.11 或 0.13。^[5,8,9]然而，B 頻帶螢光放光則不易觀測到，其量子效率預估小於 10^{-4} 。^[7]而由非常小的 stokes shift 可知，H₂TPP 在苯溶劑中幾乎沒有溶劑效應。H₂TPP 在 Q_x (0,0) 頻帶所觀測到的放光生命期經由單光子計數系統 (single photon counting) 偵測為 12.4 ns，主要經由系統間轉換 (intersystem crossing, ISC) 的過程緩解到 T₁ 激發態上；T₁ 激發態在除氧的情況下得到毫秒範圍的生命期。^[5,6]

ZnTPP 的吸收及螢光光譜如圖 1-2 (B) 所示。^[10]其吸收光譜具有兩個頻帶，B 及 Q 頻帶，唯一小於¹Q(π, π^*) 的激發態為³T(π, π^*)。在其螢光光譜上，為 S₂→S₀ 及 S₁→S₀ 躍遷螢光放光。由文獻結果可知 S₁ 激發態的螢光量子效率為 0.033 或 0.03。^[8,9]由於紫質的剛性 (rigid) 結構，S₂ 激發態的吸收及螢光頻帶之間的 stokes shift 並不大，使得兩頻帶大部分位置互相重疊，在高濃度溶液的情況下造成螢光放光的自我吸收 (self-absorption) 現象使得 S₂ 螢光不易進行偵測。1984 年，Kokubun 研究組測得 ZnTPP 在乙腈 (acetonitrile) 溶劑中的 S₂ 螢光量子效率為 3.7×10^{-4} ，並藉由螢光偏振 (fluorescence polarization) 及 Strickler-Berg 方程式分別估算出 S₂ 激發態生命期為小於 3 皮秒 (picosecond, ps) 及 240 飛秒 (femtosecond, fs)。^[11]S₁ 激發態的生命期為 2.0 ns，主要經由非放光形式的系統間轉換到 T₁ 激發態，T₁ 激發態的生命期在室溫、除氧的情況下為 1-2 ms，在溫度 77 K、除氧的情況下則為 23-26 ms。^[5,6]

1-2-2 H₂TPP 及 ZnTPP 的動態學相關研究

近年來，隨著超快雷射技術的發展，紫質分子的一些相當快速的光物理及光化學現象也被清楚的解析出來。2002 年，Zewail 研究組結合螢光上轉換 (fluorescence up-conversion) 及瞬態吸收 (transient absorption) 的技術，進行 H₂TPP 及 ZnTPP 分別在苯及二氯甲烷溶劑中的超快光譜研究。^[7,10]藉由激發 H₂TPP 分子的 B、Q_y 及 Q_x 頻帶，

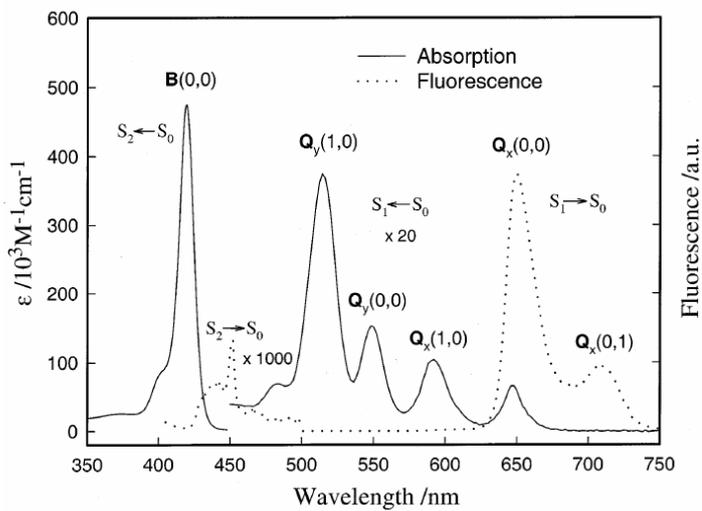
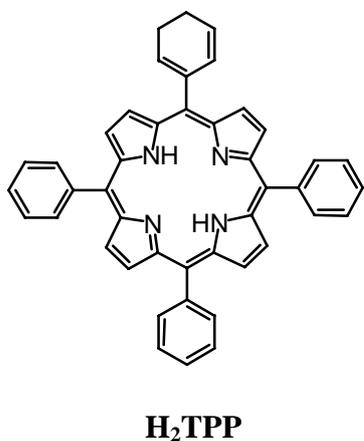
[8] Seybold, P. G.; Gouterman, M. *J. Mol. Spectrosc.* **1969**, *31*, 1.

[9] Quimby, D. J.; Longo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5111.

[10] Yu, H.-Z.; Baskin, S.; Zewail, A. H. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9845.

[11] Kurabayashi, Y.; Kikuchi, K.; Kokubun, H.; Kaizu, Y.; Kobayashi, H. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1308.

(A)



(B)

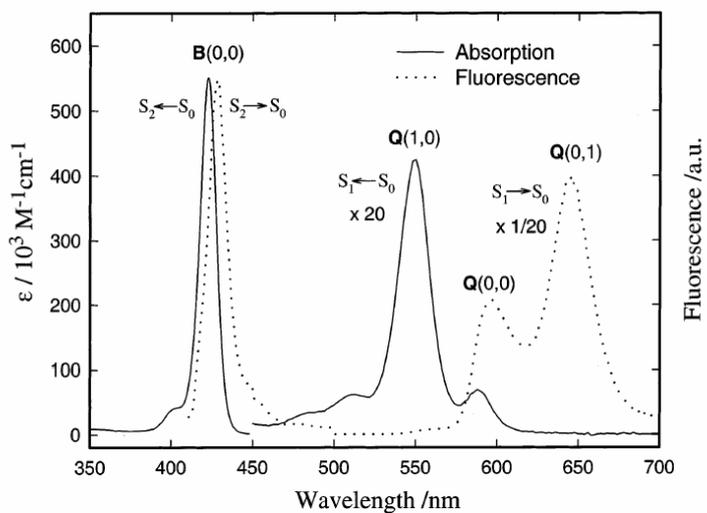
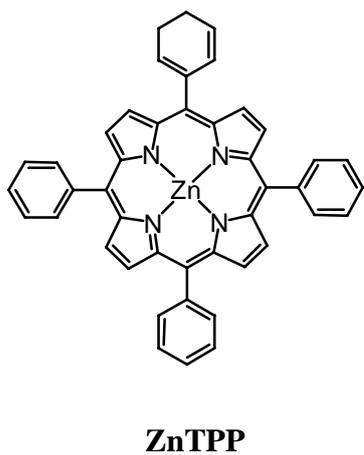


圖 1-2. (A) H₂TPP 及 (B) ZnTPP 的分子結構及吸收、螢光光譜。

他們得到分子經由 S_2 激發態分子內緩解到 Q_x 激發態的詳盡過程。其假設的機制為：分子激發到 S_2 激發態經由內轉換 (internal conversion, IC) 到 Q_y 激發態的時間常數小於 50 fs，再經由小於 100 fs 的時間由 Q_y 到 Q_x 高振動激發態，接著經由分子內振動能量重組 (intra-molecular vibrational energy redistribution, IVR) 100-200 fs，藉由與溶劑分子的振動緩解 (vibration relaxation, VR) 1.4 ps 及 10-20 ps 到達熱平衡的 Q_x 激發態。

激發 ZnTPP 分子到 S_2 激發態時，得到單一指數衰減過程，其時間常數為 1.45 ps，並經由 550 nm 雷射光源激發分子所產生的 two-photon 吸收現象偵測 S_2 激發態螢光放光，得到兩個指數 (bi-exponential) 加總的衰減過程，其時間常數分別為 200 fs 及 1.0 ps；因為激發 S_2 激發態所得到的衰減生命期較同波長激發下所偵測到 S_1 激發態的上升 (rise) 時間常數來的長，故而提出一更高能量能階 S_2' 的存在。

1-2-3 重原子效應

根據之前的文獻結果顯示大部分紫質的 S_1 激發態螢光量子效率小於 0.2，此因 S_1 激發態主要藉由非輻射的形式去活化 (non-radiative deactivation)。^[8,12] 而 $S_1 \rightarrow T_1$ 之自旋禁制過程 (spin forbidden process) 被假設為紫質 S_1 激發態主要的非放光去活化路徑。1976 年，Martarno 等人測得 Y (III)、Lu (III)、Th (IV) 的 tetraphenylporphine (TPP) 錯合物的 S_2 螢光量子效率幾乎一致，分別為 1×10^{-3} 、 1×10^{-3} 及 4×10^{-4} 。^[13] 這三個原子的原子序各為 39、71、90。由此可知，重原子效應並不會加速 S_2 激發態的非輻射衰減 (decay) 過程，因此 S_2 激發態系統間轉換 $S_2 \rightarrow T_n$ 的推論並不成立。相對的， S_1 激發態的量子效率則分別為 0.006、0.001、~0.0001，這個趨勢與 $S_1 \rightarrow S_0$ 躍遷的螢光淬熄 (fluorescence quenching) 現象主要由 S_1 激發態經由系統間轉換到 T_1 激發態的假設相吻合。

在紫質的系統間轉換 $S_1 \rightarrow T_1$ 過程中，重原子效應已被廣泛的研究，藉由取代紫質中不同的中心金屬或在紫質週遭位置以重原子取代來進行研究。Gouterman 等人曾經研究不同的中心金屬及其軸 (axial) 上的配位基 (ligand) 的影響，例如氯、溴及碘原子。

[12] Gradyushko, A. T.; Tsvirko, M. P. *Opt. Spektrosk.* **1971**, *31*, 548; *Opt. Spectrosc. (USSR)* **1971**, *31*, 291.

[13] Martarno, L. A.; Wong, C. P.; Dew-Horrocks, W. Jr.; Goncalves, A. M. P. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 2389.

他們發現自旋-軌域耦合 (spin-orbit coupling) 的程度受到配位基的影響比中心金屬大。^[14]Kim 等人合成了一系列四芳香烴基紫質 (tetraarylporphines), 並對其苯基鄰位上的氫進行取代。^[15]他們研究了這些化合物的光譜性質並發現某些取代基的存在降低了 Q(0,0) 頻帶放光的強度。這個效應尤其以鹵素原子取代時更為有效, 鄰位為甲基取代時則幾乎沒有影響。Solov'ev 等人研究苯基對位取代基氯、溴及碘原子對 free-base, magnesium 及 zinc tetraphenylporphine 分子螢光放光的影響。^[16]他們測量這些分子的螢光量子效率並藉由和三重態-三重態吸收 (triplet-triplet absorption) 的相對增加比較而得到一致的結果。

1-2-4 電子轉移 (electron transfer) 現象

1995 年, Chosrowjan 等人利用靜態及時間-解析螢光光譜進行 ZnTPP 在二氯甲烷溶劑中的 S₂ 激發態螢光淬熄的研究, 並提出 ZnTPP 分子在 S₂ 激發態上的電子可經由有效的分子間電子轉移到具高電子親和力的二氯甲烷分子上。^[17]他們藉由持續激發 ZnTPP 的 Soret 頻帶觀測到 Q 頻帶吸收值持續降低, 且在波長 450 nm 及波長大於 600 nm 的位置吸收值持續增加的現象; 而當 ZnTPP 溶在乙腈、甲苯 (toluene)、苯 (benzene) 溶劑時或激發 Q 頻帶波長位置的情況下, 則沒有此現象發生。藉由配置不同比例的乙腈及二氯甲烷作為溶劑, 測量不同二氯甲烷濃度對於螢光淬熄的影響。並經由 EPR 訊號、瞬態吸收光譜證實 ZnTPP⁺ radical cation 的產生。

Zewail 研究組利用超快技術在幾乎相同的狀態下求得 ZnTPP 在二氯甲烷及苯溶劑中的 S₂ 激發態生命期分別為 1.90、1.43 ps, 然而在二氯甲烷溶劑中其螢光強度較在苯溶劑中弱許多, 且前者在實驗前後的瞬態螢光光譜訊號強度較不穩定, 此現象進一步證實

[14] Gouterman, M.; Schwarz, F. R.; Smith, P. D.; Dolphin, D. J. *Chem. Phys.* **1973**, *59*, 676.

[15] Kim, J. E.; Leonard, J. J.; Longo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3986.

[16] Solov'ev, K. N.; Tsvirko, M. P.; Gradyushko, A. T.; Kozhich, D. T.; *Opt. Spektrosk.* **1972**, *33*, 871; *Opt. Spectrosc. (USSR)* **1972**, *33*, 480.

[17] Chosrowjan, H.; Taniguchi, S.; Okada, T.; Takagi, S.; Arai, T.; Tokumaru, K. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 644.

了 ZnTPP 分子在 S_2 激發態上的電子可能經由分子間電子轉移到具高電子親和力的二氣甲烷分子的假設。^[10]

1-2-5 紫質的聚集 (aggregation)

光合作用中，葉綠素分子經由相鄰的蛋白質分子作用聚集 (aggregate) 成獨特的空間組織，該結構主要負責太陽光的吸收以及轉移電子及能量到進行光合作用的反應中心 (reaction center)。因此，該結構使得自然界的光合作用有相當好的光能轉換效率。

溶液中的紫質具有良好的聚集能力。其聚集現象使得吸收頻帶產生藍或紅位移 (blue- or red-shift) 並且使得 Soret 及 Q 吸收頻帶變寬，聚集現象使得 Soret 吸收頻帶變窄的情形也被觀測到。^[18] 一般而言，分子聚集現象使得螢光量子效率降低。

為了解釋紫質在溶劑中的吸收光譜及量子效率的改變，不同形式的分子聚合體被用來解釋這些現象。高濃度葉綠素溶液的放光生命期比以單一形式 (monomeric) 存在的葉綠素溶液小了大約 10^3 倍。這是因為聚集形式的葉綠素產生分子間能量轉移的緣故。

許多研究證實這種化合物會進行自組裝 (self-assemble) 產生各種不同的結構，包含頭對尾 (head-to-tail) 結構的 J-聚集以及邊對邊 (side-to-side) 的 H-聚集。^[18-24] 聚集的種類取決於紫質的結構及濃度、中心金屬的性質、周圍溶劑以及溫度的影響。

[18] Barber, D. C.; Freitag, R. A.; Whitten, D. G. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4074.

[19] Causgrove, T. P.; Cheng, P.; Brune, D. C.; Blankenship, R. E. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5519.

[20] Pasternack, R. F.; Huber, P. R.; Boyd, P.; Engasser, G.; Francesconi, L.; Gibbs, E.; Fasella, P.; Cerio Venturo, G.; Hinds, L. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4511.

[21] Das, R. R. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 153.

[22] Ojadi, E.; Selzer, R.; Linschitz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7783.

[23] van Willigen, H.; Chandrasekar, T. K.; Das, U.; Ebersole, M. H. In *Porphyrins: Excited States and Dynamics*; Gouterman, M., Rentzepis, P. M., Straub, K. D., Eds.; ACS Symposium Series 321; American Chemical Society: Washington, DC, 1986; pp 140-153.

[24] Gibbs, E. J.; Tinaco, I., Jr.; Maestre, M. F.; Ellinas, P. A.; Pasternack, R. F. *Biochim. Biophys. Res. Commun.* **1988**, *157*, 350.

1-3 本論文的研究

本論文所研究的紫質衍生物 free-base 5,15-biphenylporphine (以下簡稱H₂BPP)、zinc 5,15-biphenylporphine (ZnBPP)、free-base 5-bromo-10,20-biphenylporphine (H₂BPPBr)、free-base 5,15-dibromo-10,20-biphenylporphine (H₂BPPBr₂)、zinc 5-bromo-10,20-biphenylporphine (ZnBPPBr)、zinc 5,15-dibromo-10,20-biphenylporphine (ZnBPPBr₂)、free-base 5-(4-carboxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphine (H₂CATPP)、zinc 5-(4-carboxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphine (ZnCATPP)、zinc 5-(4-carboxyphenylethynyl)-10,20-biphenylporphine (ZnCAPEBPP) 及 zinc 5-(4-carboxyphenylethynylphenylethynyl)-10,20-biphenylporphine (ZnCA(PE)₂BPP) 皆由暨南大學應用化學系林敬堯教授實驗室所提供，分子結構如圖 1-3 所示。

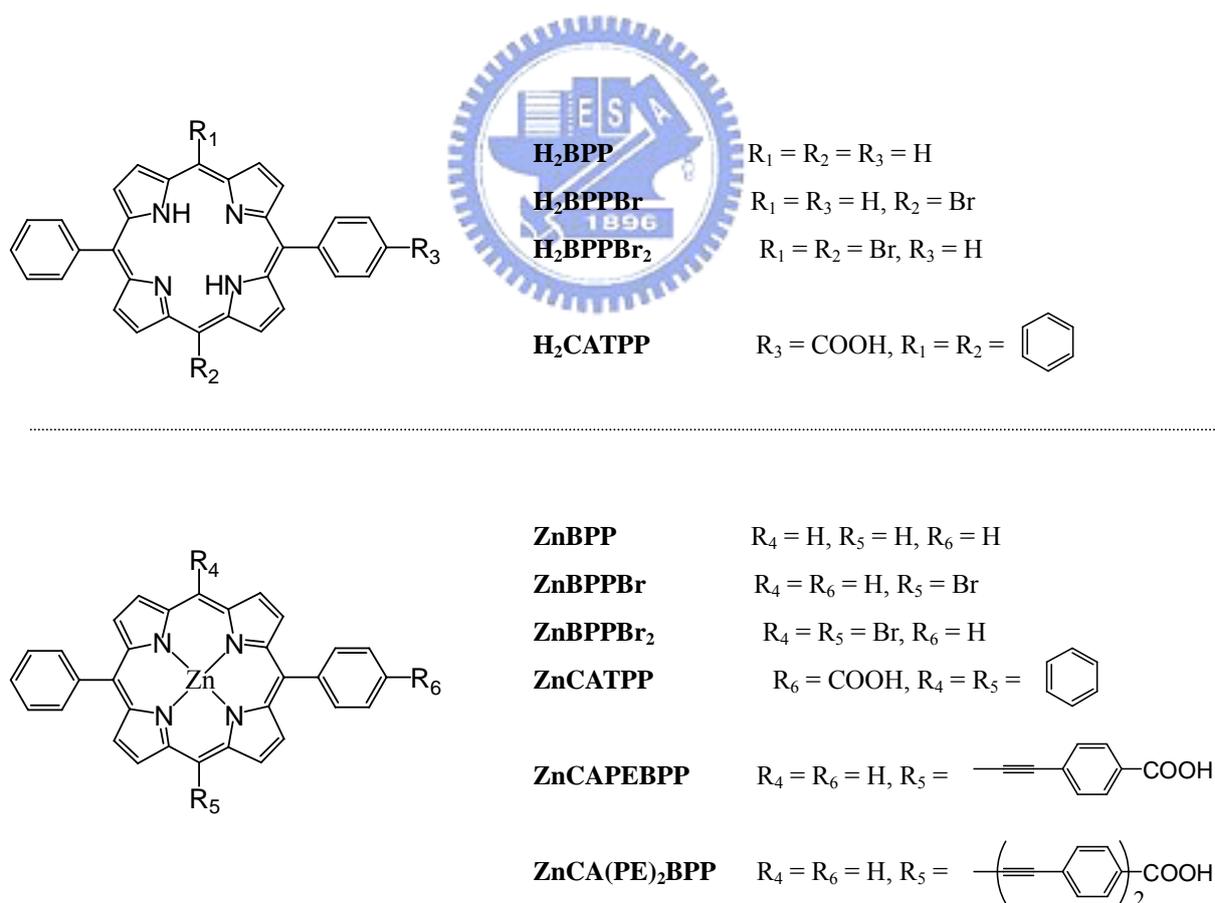


圖 1-3. 紫質衍生物的結構。

本論文主要分為三部分。第一部分研究 H₂BPP 及 ZnBPP 在溶液中的光譜及其動力學。由於分子中心紫質環與苯環不在同一平面上，分子之間不易進行聚集，所以在不同濃度下所測得靜態光譜的頻帶位置互相一致。利用雷射光源激發 H₂BPP 及 ZnBPP 分子到 S₂ 激發態，藉由時間相關單光子計數系統 (Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC) 偵測 Q 頻帶隨時間衰減的螢光放光光譜，兩分子皆得到一兩個指數函數總合的螢光衰減曲線；其一為一儀器無法解析的過程，小於 50 ps；其二為 S₁ 激發態生命期，其時間常數分別為 14.0 及 2.5 ns，我們指派此時間常數為系統間轉換的過程。由 H₂BPP 溶液在除氧及未除氧的情況下所測得的螢光光譜及 TCSPC 測量結果顯示：氧氣的存在產生螢光淬熄的現象，推測原因為氧氣加速了系統間轉換的過程。且當溶劑中包含了氯、溴、碘等重原子時，也導致了螢光淬熄的現象發生，其系統間轉換速率隨原子序 Z 的增加而銳增。另外，我們亦進行了 H₂BPP 及 ZnBPP 的低溫實驗，研究 H₂BPP 及 ZnBPP 分子在低溫狀態下的光物理性質，並與常溫下的結果進行比較。

第二部分，在 H₂BPP 及 ZnBPP 分子的 meso 位置上以一個或兩個溴原子進行取代，即 ZnBPPBr、ZnBPPBr₂、H₂BPPBr 及 H₂BPPBr₂ 分子，利用雷射光源激發這四個分子到 S₂ 激發態，藉由 TCSPC 測量 S₁ 激發態的生命期，在含溴的紫質分子中，分子內的重原子效應被明顯的觀測到。

第三部分，利用分子上的羧基將分子鍵結在 TiO₂ 奈米粒子薄膜上，激發電子到 S₂ 激發態上，觀測電子由 S₂ 激發態轉移到 TiO₂ 薄膜上的過程。將紫質中心及 TiO₂ 薄膜間的分子鍵長以交互接上炔基和苯基做延長，研究分子鍵長對電子轉移效率的影響。並根據分子鍵結到 TiO₂ 薄膜、塗佈在玻璃上以及均勻分散於透明高分子 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 時所測得的結果，探討介面電子轉移與分子間能量轉移的過程。