

3P124

芳香族および反芳香族ポルフィリンの開殻性と NLO 物性に関する理論的研究

(阪大院基礎工¹, 名大院工²)

○藤吉 純也¹, 福田 幸太郎¹, 永海 貴識¹, 吉田 拓矢², 忍久保 洋², 中野 雅由¹

Theoretical study on open-shell singlet character and
nonlinear optical properties of aromatic and antiaromatic porphyrins
(Graduate School of Engineering Science, Osaka University¹, Graduate School of
Engineering, Nagoya University²)

○Jun-ya Fujiyoshi¹, Kotaro Fukuda¹, Takanori Nagami¹, Takuya Yoshida², Hiroshi
Shinokubo², Masayoshi Nakano¹

【序】近年、合成技術の発展により様々な開殻一重項性を持つ縮環 π 共役分子系の合成が可能となり、開殻一重項系の構造および物性について詳細に解析されるようになってきた。これらの開殻性は量子化学計算によって求められるジラジカル因子 y (0 (閉殻) $\leq y \leq 1$ (完全開殻)) により定量化され、「電子相関強さ」や「有効結合の弱さ」を表す指標として用いられる。我々のグループでは、「ジラジカル因子 y が中間領域において第二超分極率 γ (三次非線形光学(NLO)物性の起源) が極大を取る」という y - γ 相関を理論的に明らかにし、これまでに開殻性を示す様々な NLO 分子系の設計を行ってきた[1]。

一方、ポルフィリンは優れた光学特性をもつことが知られており、以前より非線形光学物質として検討されてきた分子である[2]。最近、忍久保らは非常に安定な反芳香族ポルフィリンを単離する簡便な手法を発見[3]したが、このような反芳香性をもつ分子系は比較的小さい HOMO-LUMO ギャップを有するため、開殻性が発現すると期待される[4]。しかしながら、これらのポルフィリンについて開殻性の観点に基づいた NLO 物性の研究はなされていない。そこで本研究では、芳香族および反芳香族ポルフィリンとその誘導体が持つ開殻性と NLO 物性およびこれらと芳香族性/反芳香族性との相関について明らかにすることを目的とする。対象系としては、ポルフィリン骨格及びベンゼン環を縮環させたポルフィリン骨格を持つ 4 つの系を選んだ (図 1)。

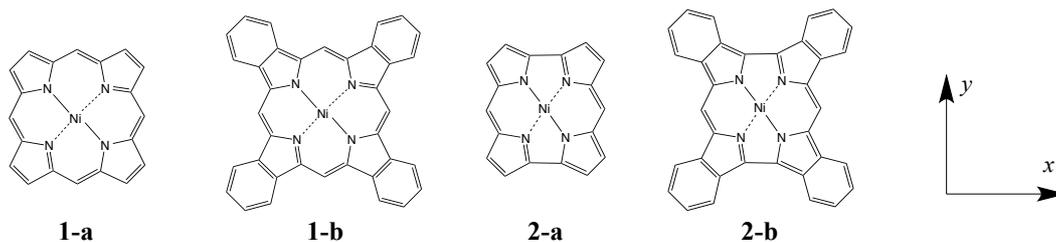


図 1. 芳香族 (1-a, 1-b) および反芳香族 (2-a, 2-b) ポルフィリン構造

【理論計算】構造最適化はRB3LYP法、様々な物性はLC-UBLYP($\mu = 0.33$)法をそれぞれ用いて行った。基底関数については、H、C、N原子に対しては6-31G*基底関数を、Ni原子に対してはSDD基底関数で内殻電子を擬ポテンシャルで近似したものを利用した。ジラジカル因子 y を非占有軌道の占有数 n_{LUNO} と定義し、静的第二超分極率 γ は有限場(Finite-Field)法を用いて計算した。以上の全ての計算にはGaussian09を用いた。

【結果】得られたジラジカル因子および y 軸方向の第二超分極率 γ_{yyyy} を表1に示す。芳香族ポルフィリン(**1-a**, **1-b**)はほぼ $y = 0$ の閉殻系であるが、反芳香族ポルフィリン(**2-a**, **2-b**)は小さいながらも開殻性を持つことが判明した。また、ベンゼン環を縮環した**2-b**は**2-a**に比べて大きなジラジカル因子を持つことがわかった。次に、開殻系である**2-a**および**2-b**のスピンドensity分布を図2に示す。両系ともにスピンドensityは反芳香族性の発現するポルフィリン部分に主に見られるが、**2-b**では、ベンゼン環にもわずかに広がっている。このことはベンゼン環の縮環によってラジカル電子が非局在化し、開殻性を増大させた可能性を示唆している。同サイズの系間での γ_{yyyy} の値の大きさを比較すると、**2-a**は**1-a**の15倍、**2-b**は**1-b**の8倍と、開殻性が現れる系は閉殻系に比べて大きな γ_{yyyy} を持つことがわかった。詳細な解析結果は当日報告する。

表1. 対象分子系のジラジカル因子および第二超分極率 γ_{yyyy}

	1-a	1-b	2-a	2-b
ジラジカル因子 y [-]	0.000	0.012	0.143	0.326
第二超分極率 γ_{yyyy} [10^3 a.u.]	3.3	-34	-51	276

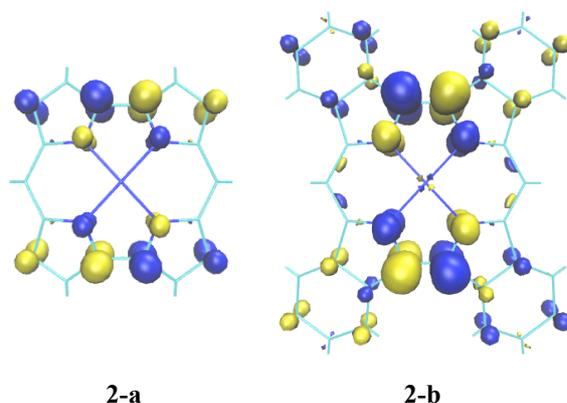


図2. 反芳香族ポルフィリンのスピンドensity

【参考文献】

- [1](a) M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 885. (b) M. Nakano et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3236.
 [2] C. Meloney et al. *Chem. Phys.* **1988**, *121*, 21.
 [3] T. Ito et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8542.
 [4] (a) M. Kertesz et al. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3448. (b) S. Motomura, M. Nakano et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20575.