

芳香族／反芳香族ポルフィリン二量体の開殻性と第二超分極率に関する理論研究

阪大院基礎工

○藤吉純也, 永海貴識, 松井啓史, 岸亮平, 中野雅由

Theoretical study on open-shell character and second hyperpolarizabilities in antiaromatic porphyrin dimers

○Jun-ya Fujiyoshi, Takanori Nagami, Hiroshi Matsui, Ryohei Kishi, Masayoshi Nakano
Department of Engineering Science, Osaka University, Japan

【Abstract】 Recently, much attention has been paid to open-shell singlet systems from both scientific and engineering points of view due to their unique electronic structures and high functionalities. Our group has proposed design principles for a new class of open-shell singlet molecular systems exhibiting highly active nonlinear optical (NLO) properties, which are superior to the traditional closed-shell NLO systems. On the other hand, antiaromatic compounds are known to have a small energy gap between the HOMO and LUMO, which tends to increase the diradical character. Although these compounds were difficult to synthesize, Shinokubo et al. have recently achieved to isolate one of the antiaromatic porphyrins and synthesize its dimer. In this study, we investigate the open-shell character and NLO properties in aromatic and antiaromatic porphyrin dimers. The calculation reveals that the antiaromatic porphyrin dimer has larger NLO properties than the aromatic porphyrin dimer, especially in the intermediate open-shell character region.

【序】 近年、有機合成技術の発展により開殻一重項性を持つ π 共役分子系の合成が実現可能となってきた。これらの開殻性は結合の弱さに対応する指標であり、量子化学計算によって算出されるジラジカル因子 y (0 [閉殻] $\leq y \leq 1$ [完全開殻])によって定量化できる。我々は中間開殻系において三次非線形光学 (NLO) 効果の微視的起源である第二超分極率 γ が極大を持つという相関を理論的に見出し、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、非線形光学材料の候補として期待される分子である。2012年に忍久保らは簡便な手法を用いて安定な反芳香族ポルフィリンを単離し[2]、後にこれらの二量体の合成にも成功している[3]。このような反芳香族分子は狭いHOMO-LUMOギャップを持つために開殻性が発現すると考えられるが、これらが二量体をなしたときの開殻性やNLO物性は明らかになっていない。そこで本研究では、芳香族ポルフィリン二量体および反芳香族ポルフィリン二量体モデル (Fig. 1) について、開殻性とNLO物性との相関関係を明らかにすることを目的とする。

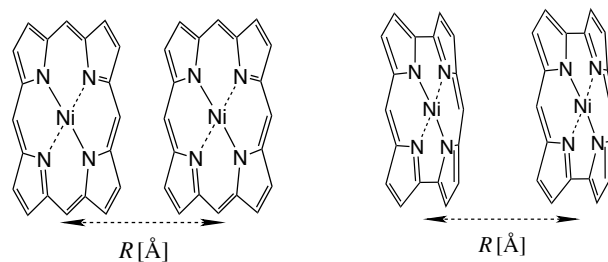


Fig. 1. Model dimer structures of aromatic porphyrin(left) and antiaromatic porphyrin(right)

【計算手法】 モノマーに対して RB3LYP 法で構造最適化を行い、種々の物性を LC-UbLYP($\mu=0.33$)法によって算出した。H、C、N 原子に対しては 6-31G*基底関数を用い、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用いた。ジラジカル因子 y を最低非占有自然軌道 LUNO の占有数とし、静的第二超分極率 γ を有限場(Finite-Field)法によって算出した。

【結果・考察】 芳香族/反芳香族ポルフィリン二量体の分子面間距離 R を 5\AA から 3\AA の間で変化させたときのジラジカル因子 y の変化を Fig. 2 に示す。単量体において芳香族ポルフィリンは $y=0$ の閉殻系である一方、反芳香族ポルフィリンでは $y=0.14$ の弱開殻性を有する。Fig. 2 より、芳香族ポルフィリンの二量化に伴う y の増大は小さいが、反芳香族ポルフィリン二量体は R が 4\AA から 3\AA の領域で急速に y が増大し、 $R=3.0\text{\AA}$ でほぼ完全開殻となることが判明した。

次に第二超分極率の積層方向成分 γ_{zzzz} の変化を Fig. 3 に示す。面間距離が遠い場合、つまり $R=5.0\text{\AA}$ においては芳香族および反芳香族ポルフィリン二量体の γ_{zzzz} はほぼ等しいが、面間距離が接近するにつれて反芳香族ポルフィリン二量体の γ_{zzzz} が顕著に増大する一方、芳香族ポルフィリン二量体の γ_{zzzz} は 3.4\AA 以内で増大し始めることがわかった。また、反芳香族ポルフィリン二量体は $R=3.3\text{\AA}$ のときに $\gamma_{zzzz,max}=1.64\times 10^5$ a.u.の極大値を持ち、そのときのジラジカル因子は中間領域($y=0.61$)となることが分かった。 $\gamma_{zzzz,max}$ の値を単量体の $\gamma_{zzzz}=1.40\times 10^3$ a.u.と比較すると、約 117 倍の増大である。これらの結果は、弱開殻性を有する反芳香族分子の積層距離の変化により開殻性の制御が可能なことを示しており、新規の NLO 系の設計指針への提案に繋がると考えられる。積層による分子軌道相互作用の変化や γ の x, y 方向成分、および積層角度を変化させた場合を含めた詳細な解析については当日に報告する。

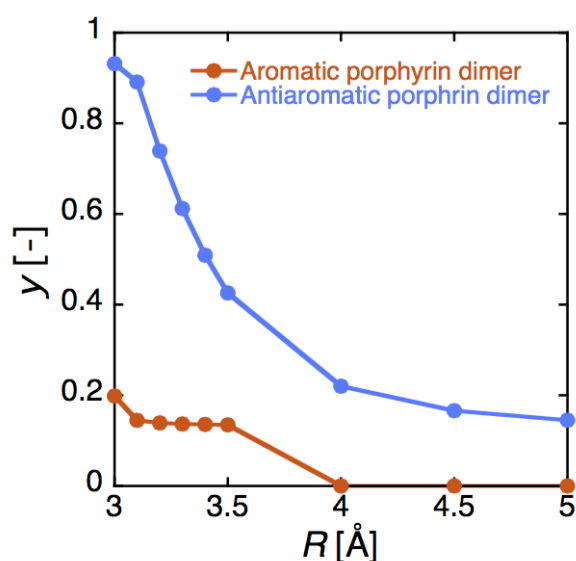


Fig. 2. Face-to-face distance dependence of y in aromatic and antiaromatic porphyrin dimers

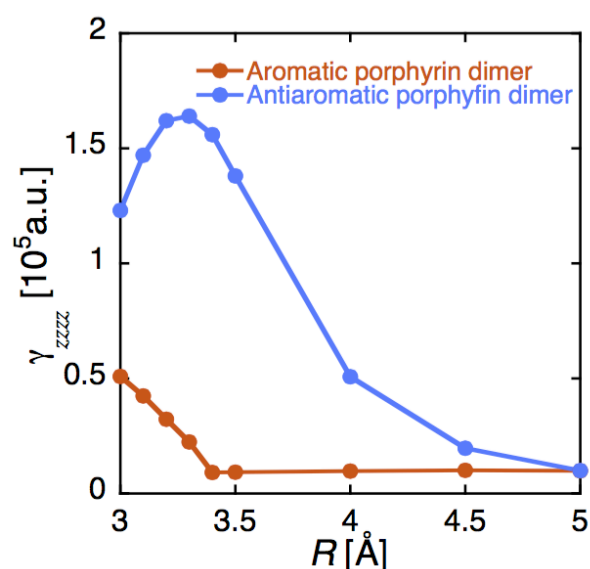


Fig. 3. Face-to-face distance dependence of γ_{zzzz} in aromatic and antiaromatic porphyrin dimers

【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] T. Ito et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 8542.
- [3] R. Nozawa et al. *Nat. Commun.* 2016, 7, 13620.