1Pp024

励起エネルギー移動を引き起こす ポルフィリンワイヤーの構造変化

(通信総研) ○奥野好成、益子信郎

【序】ポルフィリンワイヤー内で励起エネルギー移動が起こることが実験的に見いだされて おり[1]、この機能を分子デバイスに応用する試み[2]が盛んである。しかし、励起エネルギー 移動の機構については、通常フェルスター理論によって説明されているが、未解決の問題も ある。例えば、ジフェニルエチンで架橋されたポルフィリン2量体(図1)における励起エ ネルギー移動は、フェルスター理論によって説明できていない。まず、フェルスター理論に よる予測に比べて速い励起エネルギー移動速度が観測されている[1]。さらに、ポルフィリン に隣接したジフェニルエチン水素をメチル基に置換すると移動速度が大幅に減少することが 観測されているが、この現象をフェルスター理論で説明できていない[1]。従って、励起エネ ルギー移動機構の詳細な解析が必要であろう。以前、我々は、励起エネルギー移動はドナー とアクセプターの励起エネルギーが一致する構造での非断熱相互作用によって起こることを 示した[3]。また、最近、フェニルポルフィリンにおけるポルフィリン--フェニル結合を軸と

したポルフィリンの回転が容易であるこ とを見出した[4]。以上の研究から、ポル フィリン2量体での励起エネルギー移動 は、ポルフィリン―ジフェニルエチン結 合を軸としたポルフィリンの回転が非断 熱相互作用をもたらす結果生じるのでは ないかと推測した[4]。そこで、理論計算 によって、この推測を検証した。



図1 ポルフィリン2量体

【計算方法】簡単化したポルフィリン2量体に対して量子化学計算を行った。まず、安定構造を求めた。次に、亜鉛ポルフィリン-ジフェニルエチン結合を軸とする亜鉛ポルフィリンの回転に関する遷移状態構造を求めた。それぞれの構造に対して1重項電子励起エネルギーを求め、亜鉛ポルフィリンの回転に伴う励起状態のポテンシャルエネルギー変化を計算した。

【結果と考察】亜鉛ポルフィリンージフェニルエチン結合を軸とする、亜鉛ポルフィリンの 回転に関する遷移状態は亜鉛ポルフィリン環が歪んだ構造であり(図2)、この回転のエネル ギー障壁は小さいことが見出された。従って、亜鉛ポルフィリン環が歪むことによって、回 転が容易に起こると考えられる。また、亜鉛ポルフィリン-ジフェニルエチン結合を軸とし た亜鉛ポルフィリンの回転は、亜鉛ポルフィリンの励起エネルギーを低下させる一方で、フ リーベースポルフィリンの励起エネルギーをあまり変化させないことがわかった(表1)。こ れは、回転に伴い亜鉛ポルフィリンとジフェニルエチン間のパイ共役が起こる一方で、フリ



図2 安定構造(左)と遷移状態構造(右)。下絵は上絵を左から見た構造。

ーベースポルフィリンにはそのよう なパイ共役が起こらないからだと考 えられる。従って、計算結果から、亜 鉛ポルフィリンが幾分回転した構造 で、亜鉛ポルフィリンとフリーベース ポルフィリンの励起エネルギーが一 致することがわかる(図3)。我々の 理論によれば[3]、この一致する構造で 非断熱相互作用が大きい。このことか ら、ポルフィリン2量体での励起エネ ルギー移動は、ポルフィリンの容易な 回転によって非断熱相互作用がもた らされる結果起こると結論でき[5]、ポ ルフィリンに隣接したジフェニルエ チン水素をメチル基に置換すること による移動速度の減少は、ポルフィリ ンの回転が置換によって阻害される 結果起こると考えられる。

表1 第一	励起エネルギー	— (eV)
-	フリーベース	亜鉛ポルフィ
ž	ポルフィリン	リン
安定構造	2.2499	2.4029
遷移状態構造	2.2383	2.0680
-4294.08 Î -4294.09		7
-4294.1	ポルフィリン -	
,	- -	】 亜鉛ポルフィリン
-4294.13	 安定構造	 遷移状態構造
図3 安定構造と遷移状態構造での		
電子励起状態ポテンシャルエネルギー		

【参考文献】

- [1] J.-S. Hsiao, B.P. Krueger, R.W. Wagner, T.E. Johnson, J.K. Delaney, D.C. Mauzerall, G.R. Fleming, J.S. Lindsey, D.F. Bocian, R.J. Donohoe, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 11181.
- [2] T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, and S. Mashiko, Nature, 2001, 413, 619; Y. Okuno, T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, and S. Mashiko, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 7218; Y. Okuno, KARC-FRONT, 2002, 106, 1.
- [3] Y. Okuno, Chem. Phys. Lett. 2001, 347, 138; Y. Okuno and S. Mashiko, Int. J. Quantum Chem. 2002, 90, 772; 2003, 94, 36; Y. Okuno and S. Mashiko, submitted.
- [4] Y. Okuno, T. Kamikado, S. Yokoyama, and S. Mashiko, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 2002, 594, 55.
- [5] Y. Okuno and S. Mashiko, Thin Solid Films 2003, 438-439C, 215; Y. Okuno and S. Mashiko, in Proceedings of the 4th International Conference on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials (CRC Press, Boca Raton, 2003) in press; Y. Okuno and S. Mashiko, submitted.