

## ポルフィリン間エネルギー移動での 架橋部置換効果に関する理論研究

(情報通信研究機構) ○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]が盛んであるが、その機構についての詳細な理論研究はあまりなされていない。最近、我々は、ポルフィリンワイヤーにおける励起エネルギー移動が、ポルフィリン-フェニル結合を軸としたポルフィリンの容易な回転によって生じる非断熱相互作用の結果起こることを見出した[3,4]。一方、最近の実験では、架橋部の置換によって、励起エネルギー移動速度が大きく変化することが見出されており、架橋部の置換効果に興味を持たれている。そこで、本研究では、ジフェニルエチン、ジメチルジフェニルエチン、フェニルのそれぞれで架橋されたポルフィリンワイヤー（図1）における励起エネルギー移動に関する理論計算を試みた。

【計算方法】それぞれのポルフィリンワイヤーに対して量子化学計算を行った。まず、安定構造と、亜鉛ポルフィリン-フェニル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を求めた。次に、この回転に関する反応経路を求めた。以上の計算は B3LYP/6-31G\*レベルで行った。そして、反応経路上の各点での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。励起エネルギーの計算は、B3LYP/6-31+G\*レベルでの時間依存密度汎関数法で行った。

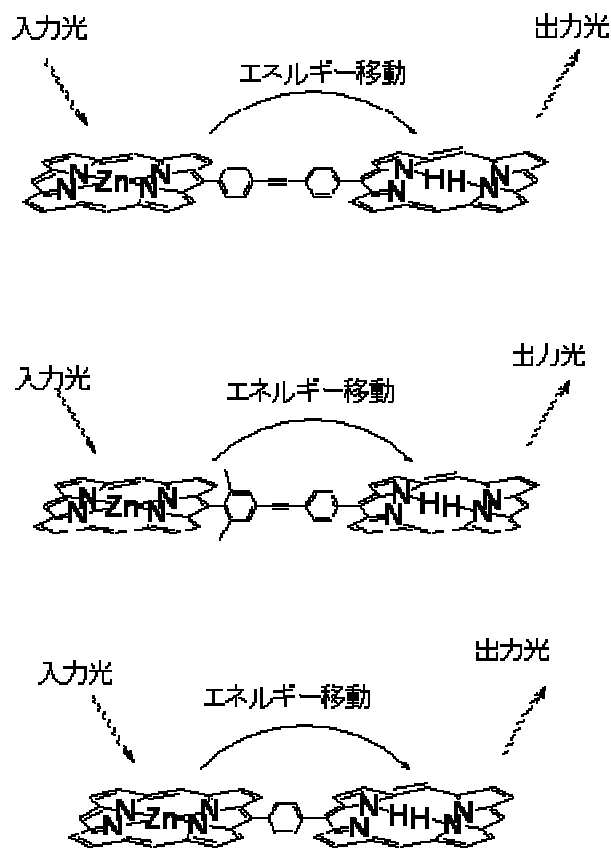


図1 ポルフィリンワイヤー

【結果と考察】亜鉛ポルフィリン-フェニル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大きく歪んだ構造であった（図2）。架橋部がジフェニル

エチン及びフェニルの場合、回転のポテンシャルエネルギー障壁は 17kcal/mol と小さく、容易に回転することがわかった。一方、ジメチルジフェニルエチンの場合のポテンシャルエネルギー障壁は、43kcal/mol と大きく、容易に回転しないことが分かった。この状況は、励起状態でも同様であった。

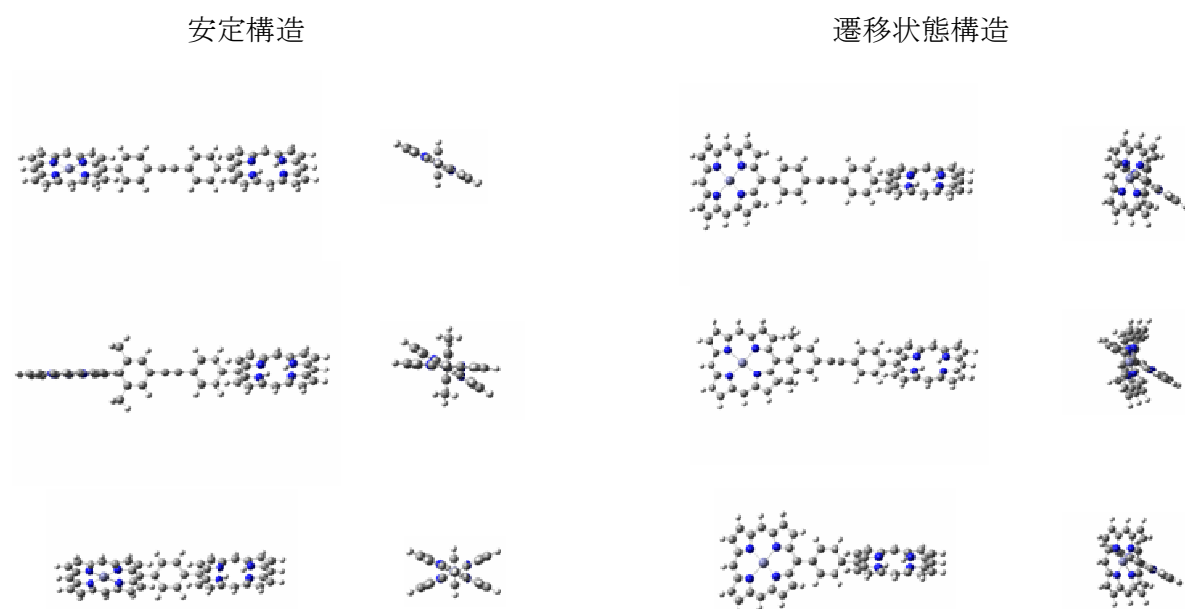


図2 安定構造と遷移状態構造。右絵は左絵を左から見た構造。

また、励起状態のポテンシャルエネルギー変化についての計算結果から、いずれの架橋部の場合でも、亜鉛ポルフィリン-フェニル結合を軸とする亜鉛ポルフィリンの回転が、亜鉛ポルフィリンの励起エネルギーを低下させ、亜鉛ポルフィリンの励起エネルギーとフリーベースポルフィリンの励起エネルギーの接近をもたらし、非断熱遷移によるエネルギー移動を引き起こすことがわかった。さらに、架橋部の違いによるエネルギー移動速度の違いは、回転エネルギー障壁の差及びポルフィリン間距離の差によることがわかった。詳細は当日報告する。

### 【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] 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; T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, and S. Mashiko, *Nature*, **2001**, *413*, 619.
- [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, *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *102*, 8.
- [4] Y. Okuno and S. Mashiko, *Thin Solid Films* **2003**, *438-439C*, 215; Y. Okuno and S. Mashiko, *Jpn. J. Appl. Phys.* in press.