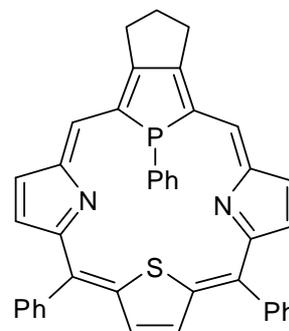


リン置換ポルフィリンの芳香族性と励起スペクトルに関する理論的研究

(九大・院理,京大・院工*) 藤重 慎也,中野 晴之,中淵 敬士*,中嶋 誠*,俣野 善博*

【序】

ポルフィリンは安定な金属錯体を多く作り、豊富な吸収・放射特性がある大環状芳香族化合物であり、有機太陽電池の増感剤、酵素センサー、癌の光化学療法などに用いられる光機能性色素として利用されている。また、有機半導体や光記録媒体を製造するための機能性材料としての利用や炭化水素の酸化触媒などの金属配位子としての利用もされている。この様々な利用価値を持つポルフィリン化合物に、より優れた機能性を付与するためにその物性を制御することが重要になっており、置換基による励起エネルギー制御も期待されている。最近になって図1のようなリン置換されたポルフィリンが俣野らにより合成された。本研究では、様々なリン置換されたポルフィリン化合物について計算を行い、その分子構造、芳香族性、励起スペクトルについて置換基の効果を考察する。

図1. ³-P,N₂,S-Hybrid Porphyrin

【計算】

フリーベースのポルフィリンを基に、そのNH基をPH、PPh、S、O等で置換したものや、ポルフィリン環の外側の水素原子をフェニル基で置換したものについて計算を行った。構造最適化についてはB3LYP交換相関汎関数を用いた密度汎関数法(DFT)、芳香族性の指標となるNICS値についてはGIAOを用いたRHF法により計算した。また励起スペクトルの計算は時間依存密度汎関数法(TD-DFT)を用いた。基底関数には、構造最適化と励起スペクトルの計算には6-31G(d,p)を、NICS値計算には6-31+G(d)を使用した。

【結果】

構造最適化の結果を図2に示す。a)はフリーベースのもの、b)はNHをそれぞれPHとSで置換したもの、c)はNHをPPhとSで置換したものを示している。それぞれ上から見た図と横から見た図になっている。フリーベースのポルフィリンでは環は平面構造であるが、リン置換することによってこの平面構造が崩れて歪む。またPHで置換したときはP原子が環の平均平面から大きくはずれた形になるが、PPhで置換したときは環全体として歪んでいることがわかる。

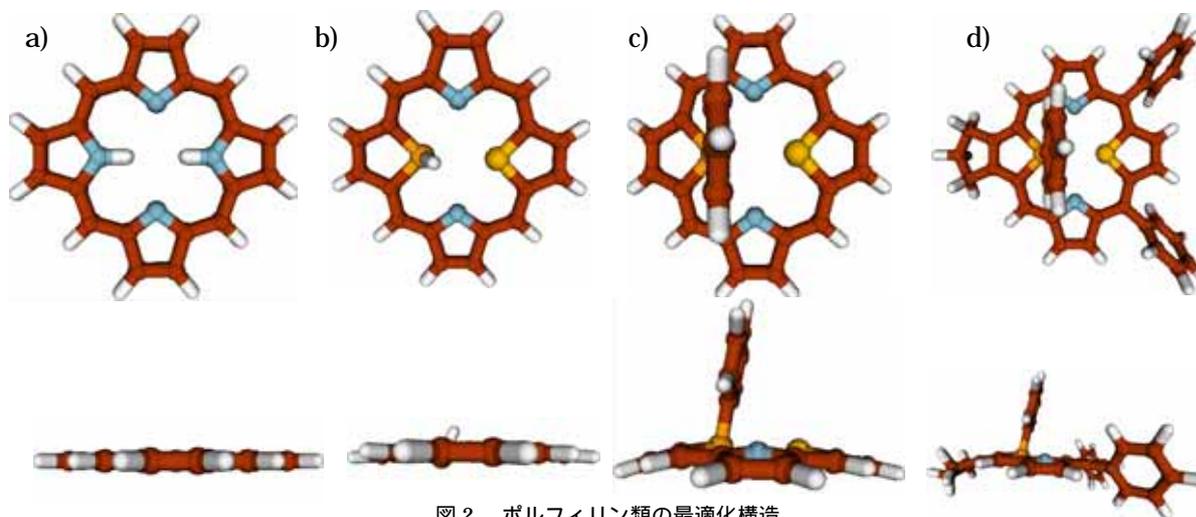


図2. ポルフィリン類の最適化構造

図3の、
、
、
の各位置について NICS 値の計算を行った。NICS 値は、環の中心における磁氣的性質から生じる遮蔽効果の大きさを表し、環電流の大きさを反映するため芳香族性の指標となる。負の NICS 値が芳香族性を表す。環全体(位置)の芳香族性をみると、フリーベースのポルフィリンと比べてリン置換されたものは NICS 値が 1~4ppm 変化し、芳香族性が下がる。構造が歪むことによって環電流が小さくなることに対応していると考えられる。また個々の五員環についてみると、五員環化合物単体のときよりもポルフィリン環の中に入っているとき(、

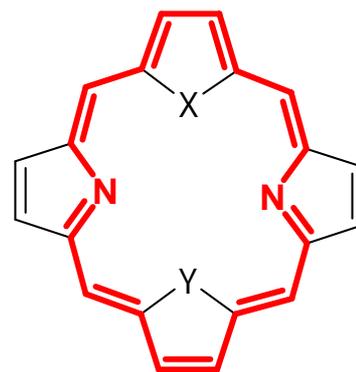


図3. ポルフィリンの 18 電子共役

位置)に芳香族性が大きい。このときの NICS 値の変化は PPh と PH では 10~13ppm、O と S では 6~8ppm、NH については 1~2ppm であった。また 位置では、リン置換することによって NICS 値はやや大きくなる傾向があった。合成された化合物のようにポルフィリン環の外側をフェニル基で置換すると、環全体の芳香族性は少し減少した。ここで、それぞれの場所での NICS 値を見てみると、フリーベースのポルフィリンでは 位置の NICS 値は、 位置や 位置と比べて非常に大きい。この傾向はリン置換したときも保たれていた。従ってポルフィリン環の 18 電子からなる共役系はリン置換によっても変化しないと考えられる。

TD-DFT によりポルフィリンの励起スペクトルを求めた。図4に、フリーベースのポルフィリン(黒)、NHをPPhとSで置換したポルフィリン(赤)、さらに環の外側をフェニル基で4つ置換したポルフィリン(青)の励起スペクトルを示している。これによると、Qバンド、Bバンドをはじめとするポルフィリンの励起スペクトルは高波長側へとシフトすることが予測される。フリーベースのもの比べて、一つのNHをPHで置換することにより15-25nm、一つのNHをPPhで置換することにより30-35nmの吸収帯の高波長側へのシフトがみられた。またOやSでさらに置換することによって、高波長側へのシフトは大きくなる。ポルフィリン環の周りをフェニル基で置換することによってさらに高波長側に30-40nmシフトするという結果を得た。また合成されたリン置換ポルフィリンの計算による励起スペクトルと、実験により得られた励起スペクトル^[1]の形状はよく一致していた。

当日は、構造、芳香族性、励起スペクトルについての詳細を発表する。

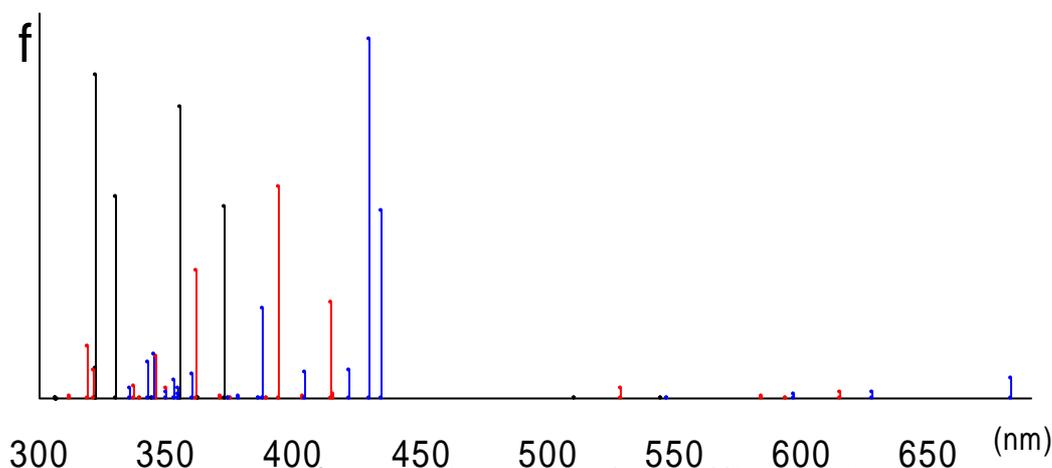


図4. ポルフィリン類の TD-DFT 法による励起スペクトル

[1]Y.Matano *et al*, Org. Lett., Vol. 8, No.25, 2006 5713-5716