

## リン含有ポルフィリンの励起スペクトルに対する 置換基効果に関する理論的研究

(九大・院理<sup>1</sup>, 京大・院工<sup>2</sup>) ○藤重 慎也<sup>1</sup>, 川島 雪生<sup>1</sup>, 中野 晴之<sup>1</sup>, 中渕 敬士<sup>2</sup>, 中嶋 誠<sup>2</sup>, 俣野 善博<sup>2</sup>

### 【序】

ポルフィリンはクロロフィルやヘモグロビンなどの基本骨格であり生体内で重要な役割を持つ分子である。また美しい色彩をもつ大環状の芳香族化合物でもあり豊富な吸収放射特性を示す。このように様々な性質をもつポルフィリンは、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る他、機能性材料や分子デバイスとしても利用される。様々な分野での有用な利用価値からポルフィリンはこれまで実験、計算の両面より多くの研究がされてきた。さらに優れた機能性を付与するためには物性を制御し機能を最大限に発揮させる官能基の導入が重要であり、どのような置換基を導入することによりどのような変化を及ぼすかを知ることが必要である。

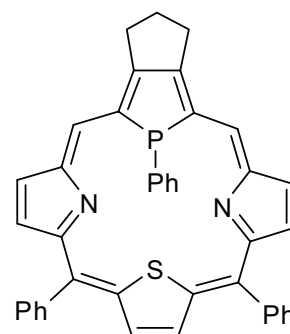


図 1.  $\sigma$ -<sup>3</sup>-P,N<sub>2</sub>,S-Hybrid Porphyrin

近年、図 1 に示すようなリンを含むポルフィリンが俣野らによって合成された。本研究ではこのリン含有ポルフィリンを中心に、フリーベースのポルフィリンから様々な置換したものについて理論計算を行い、その構造や芳香族性や励起スペクトルの変化についてリン置換することによる特性を明らかにする。また、その置換による変化がどの要因によるものかをあわせて考察する。

### 【計算法】

図 1 の合成されたポルフィリン系と周辺置換基をはずしたフリーベース系を対象分子として計算した。環内部については NH、PH、PPh、S、O 等で置換したものを対象とした。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。

### 【結果と考察】

構造最適化の結果を図 2 に示す。a) はフリーベースのポルフィリン、b) はそこから NH をそれぞれ PPh と S で置換したもの、c) と d) はそれぞれに周辺置換基をつけたものである。環の横から見たものを示した。環内部にリンや硫黄などの大きな原子が入ることにより環の形状が変化する。また、フリーベースのポルフィリンにおけるポルフィリン環の平面性はリン置換することによって失われて歪む。

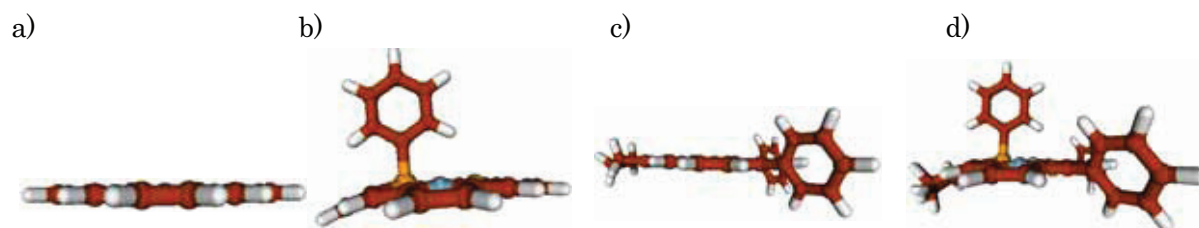


図 2. 様々なポルフィリンの最適化構造

芳香族性の指標としてNICS値の計算を実行した。図3の $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ の各位置について計算を行った。数値の詳細は当日の発表に限り、本要旨では特徴的な事実のみを述べる。ポルフィリン環全体の中心 $\alpha$ 位置ではフリーベースのポルフィリンは高い芳香族性を示した。このポルフィリン環全体の芳香族性はリン置換をすると減少する。しかし高い水準は維持しているためその芳香族性は保たれている。また、五員環化合物のホスホール(PH)は単体ではほとんど芳香族性が無い。一方でこの五員環が構造を変えずにポルフィリン環内に入ったときでは芳香族性が大きくなる。これはPPhのときも同様である。さらに、フリーベースのポルフィリンでは芳香族性は $\beta$ 、 $\gamma$ 位置では高く、 $\delta$ 位置では小さいために図3に示す18 $\pi$ 電子共役系があることを確認できる。この傾向はリン置換しても変わらない。これらのことは、リン置換することによる構造的変化、電子的変化にもかかわらず共役系は保たれていることを示している。

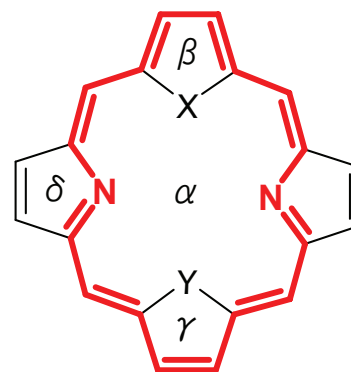


図3. ポルフィリンの18 $\pi$ 電子共役系

図4にTD-DFT計算により求めたフリーベース系の励起スペクトルを示す。図からわかるようにフリーベースのポルフィリンのQ帯、B帯に対応する主吸収帯はリン置換や周辺置換基の付与によってレッドシフトする。レッドシフトの大きさはPH置換よりもPPh置換の方が大きく、周辺置換基によってさらにレッドシフトする。これらの吸収帯はHOMO-LUMO近辺の4つの $\pi$ 軌道間での遷移が主である。主吸収帯の他にリン置換によって新たにリンの孤立電子対からの遷移 $n \rightarrow \pi^*$ が主である吸収帯が弱い強度であらわれた。

ここで、構造的歪みの効果をみるために一部の構造を固定して計算したスペクトルが図5である。a)とb)はフリーベースのポルフィリンに周辺置換基を付けたもの、c)とd)はそこからPPhとSで置換したものである。a)とd)が安定な構造であり、b)とc)はそれぞれ環を歪ませた構造と平面に固定した構造である。a)、b)からc)、d)への変化により置換による電子的な効果を、a)、c)からb)、d)への変化により構造的歪みによる効果を考察した。電子的な効果をみると、スペクトルの形状の変化は少なく主吸収帯がレッドシフトするのがわかる。また、構造的歪みの効果をみると、主吸収帯は変化がない一方で $n \rightarrow \pi^*$ の吸収帯は大きく変化した。これは、4つの $\pi$ 軌道の軌道エネルギーは歪みによってほとんど変化しない一方でリンの孤立電子対の軌道エネルギーが変化することから説明できる。

当日は、リン含有ポルフィリンの構造、芳香族性、励起スペクトルの詳細や置換基効果、構造的歪みの効果について発表する。

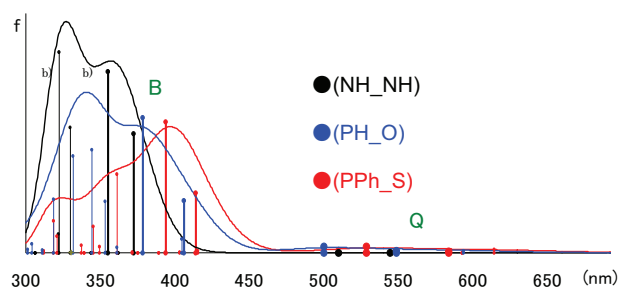


図4. ポルフィリンの励起スペクトル

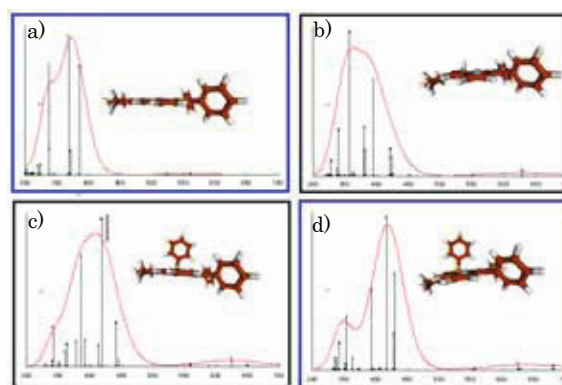


図5. スペクトルへの歪みの影響

[1]Y.Matano et al, Org. Lett., 8, 2006, 5713-5716