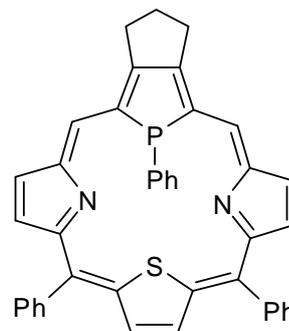


## リン含有ポルフィリンの励起スペクトルに関する理論的研究

(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>, 中淵 敬士<sup>2</sup>, 中嶋 誠<sup>2</sup>, 俣野 善博<sup>2</sup>

## 【序】

ポルフィリンやその類似化合物は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担っている。また豊富な吸収放射特性をもつ大環状芳香族化合物であり美しい色彩をもち、安定な金属錯体も多くつくる。このような性質をもつポルフィリンは機能性材料や分子デバイスとしても利用される。その多くは金属錯体として利用されている。この様々な分野での有用性からポルフィリンは実験、計算の両面で多くの研究がされてきた。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より優れた機能性を付与するために重要であり、置換基が構造や励起スペクトルにどのような変化が及ぼすか知ることが必要である。また金属錯体の存在、利用から金属導入の物性に及ぼす効果の系統的理解も期待されている。

図1. <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<sup>[1]</sup>。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一部を置換したものや金属を導入した系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。またリンや金属導入による効果を電子的な効果と構造的歪みの効果に分けて考える。

## 【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及び中心に金属を導入した系とそのモデル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)、金属にはLANL2DZ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NHをそれぞれPPhとSで置換したもの、c)は中心にPdを導入したもの、d)はRhを導入したものである。環の横からみたものを示している。環内部に大きな原子が入ることにより環の形状が変化し、フリーベー

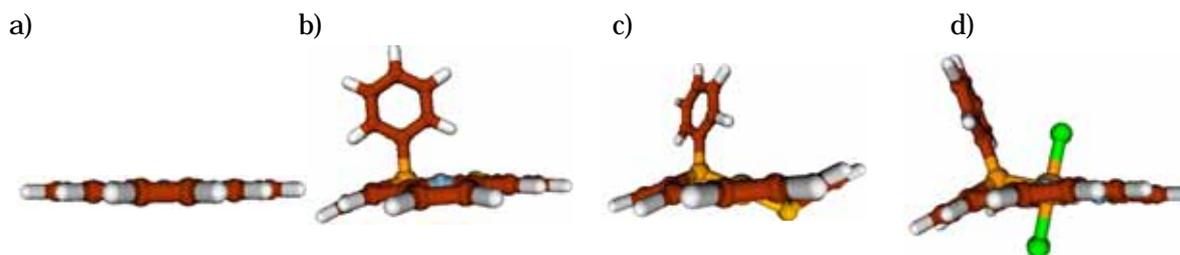


図2. 様々なポルフィリンの最適化構造

スのポルフィリンにおける環の平面性はリン置換することによって失われて歪む。また金属を導入することにより構造の崩れは大きくなり、その歪み方は Rh 系と Pd 系で方向が異なる。エネルギーの比較により金属の導入のしやすさの検討も行った。

芳香族性の指標として NICS 値の計算をした。NICS 値は環電流の大きさを反映している。図 3 の 、 、 、 の各位置について計算を行った。本主旨では具体的な数値は示さずに傾向のみ示す。ポルフィリン環全体の中心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す。この環全体の芳香族性はリン置換をするとやや減少する。

しかし五員環化合物ホスホールとして存在しているときは

芳香族性が低いにもかかわらずポルフィリン環に入ったときは高い水準は維持しておりその芳香族性は保たれていると考えられる。また、フリーベースのポルフィリンでは芳香族性は 、 位置では高く、 位置では小さいために図 3 に示す 18 電子共役系があることを確認でき、この傾向はリン置換しても変わらない。よって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。さらに金属を導入した系についての NICS 値を見ると、環の中心部分で芳香族性を示す Rh 等の 18 系と中心部分の芳香族性を示さない Pd 等の 20 系が確認された。

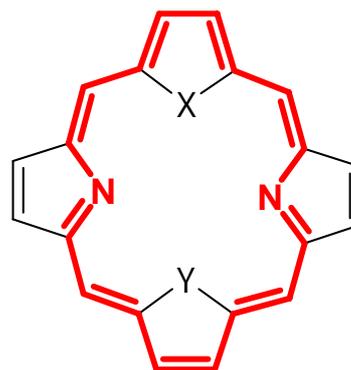


図 3. ポルフィリンの 18 電子共役系

図 4 は 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である。図からわかるようにフリーベースのポルフィリンの長波長側の Q 帯、短波長側の 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 つの軌道間での遷移が主であるが、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ている。この吸収帯は環の歪みにより大きく変化するのに対して、主吸収帯は環の電子的な効果に大きく影響を受ける。これは、4 つの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。

図 5 に金属を導入した系の一部について励起スペクトルを示してある。金属を導入した系ではいずれも導入していない時よりもレッドシフトした。また 18 系の Rh については 4 軌道モデルに対応する吸収帯が見られるのに対し、20 系の Pd では見られなかった。

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、金属の効果について発表する。

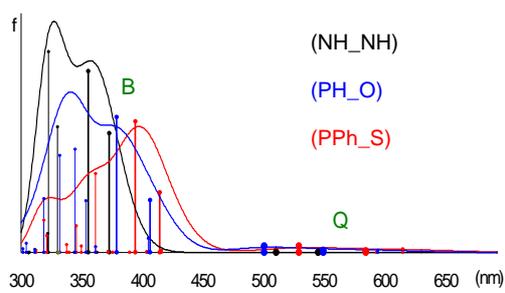


図 4. ポルフィリンの励起スペクトル

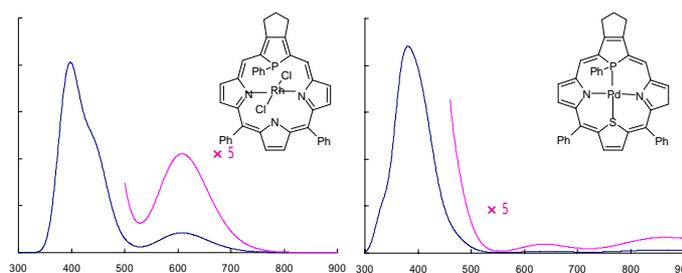


図 5. Rh 系(左)と Pd 系(右)の励起スペクトル