

# ポルフィリンの核置換による芳香族性と励起スペクトルの 系統的変化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>

## 【序論】

ポルフィリンはピロール環が 4 つ含まれた大環状芳香族化合物で、その骨格はヘモグロビンやクロロフィルに現れるなど生体内で重要な役割を担う。また豊富な吸収放射特性をもち美しい色彩を示す。様々な性質を持つポルフィリンやその類似化合物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ている他、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利用や、炭化水素の酸化触媒などに金属配位子、分子デバイスなど幅広く利用されている。

この様々な分野で有用な利用価値を持っている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は物性を制御し機能を最大限に発揮させるような官能基の導入が重要となる。またどのような官能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も非常に重要である。よって、ポルフィリンの核部分を他のヘテロ原子で置換することにより、基本的な性質は崩さずに振動的変化で物性を変えることが期待される。また図 1 のようなリンが入ったポルフィリンが合成された。

本研究では、密度汎関数法により図 2 の X 位置、Y 位置を様々な置換したポルフィリンを対象として、芳香族性と励起スペクトルの変化を系統的に考察すると共に、その変化の要因を構造的歪みの効果と電子的な置換基効果を分離して検討した。

## 【計算法】

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。基底関数は 6-311G(d,p) を用いた。

## 【結果と考察】

まず分子の性質を見る上で重要な要素である構造をみた。図 3 に通常のポルフィリン、一つを PH で置換したもの、一つを PPh で置換したものの最安定構造を示す。ポルフィリンは平面構造をとっており、この平面構造は NH, O やサイズの大きい S で置換しても保たれているが、S とほぼ同じ大きさの P で置換ときは環が歪む。また環のサイズを比較すると通常のポルフィリンでは縦方向・横方向のサイズはともに 8.0 と正方形に近い形をとっているが、NH を S や P などの第 3 周期原子で置換することにより縦方向 6.3、横方向 9.5 と大きく変形することがわかった。このように環のサイズや平面性は大きく崩れることがわかったが、ポルフィリンの重要な性質の一つである芳香族性を形作る 18 原子部分の結合距離は置換しても変わらない。

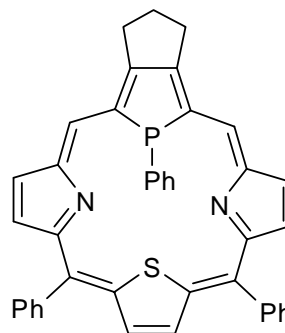


図 1. <sup>3</sup>-P,N<sub>2</sub>,S-Hybrid Porphyrin<sup>[1]</sup>

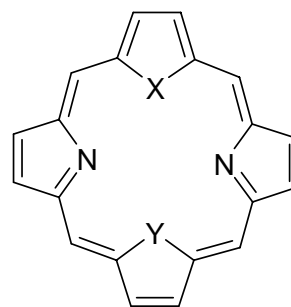


図 2. 対象分子 (X, Y = NH, O, S, PH, PPh)

ポルフィリンの芳香族性が崩れると、物性が大きく変わり振動的変化で表わされないため、芳香族性が置換によっても保たれるかどうかは重要である。そこで芳香族性の指標として NICS 値を計算した。NICS 値とは環電流を反映した化学シフトの値で、実験では個々の環で測定できないので理論計算によってのみ知りうる情報である。負の値が芳香族性を示す。通常のパルフィリンでは図 3 の位置の NICS 値の絶対値は 15.0、位置で 14.1、位置で 3.8 ppm となり高い芳香族性と、赤で示した 18 共役系が存在することが確認された。この値を他の置換ポルフィリンでもこの傾向は保たれており、置換で環が歪み、環サイズが変わるにもかかわらず 18 共役系と高い芳香族性は保持されることが確認できた。

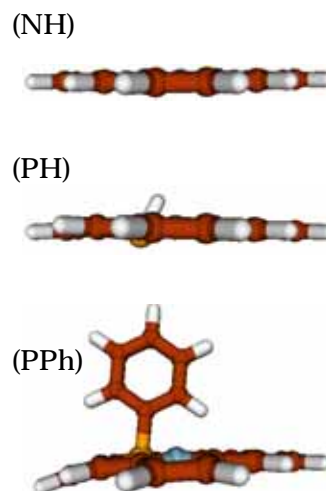


図 3：ポルフィリンの構造

芳香族性が置換によっても保たれていることから、励起スペクトルの形状が劇的に変わらずに振動的変化で表わされることを期待される。図 5 は TD-DFT 計算により求めたフリーベースのポルフィリンの励起スペクトルとそこから O または S で一つずつ置換していったときの励起スペクトルの変化の様子である。この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。またリン置換によって、リンの孤立電子対 n 軌道からの遷移に対応する吸収帯が出現することが確認された。PPh が含まれる系ではこの吸収帯が長波長側に現れる。図 6 に合成された系の平面構造と歪んだ構造と HOMO, LUMO 付近の軌道エネルギーの変化の様子を示している。これを見ると、軌道に大きな変化は見られないがリンの孤立電子対に対応する軌道が歪みの有無によって大きく変化しているのがわかる。これは平面構造だとリンの孤立電子対軌道がポルフィリン環の軌道と相互作用しやすいためであると考えられる。

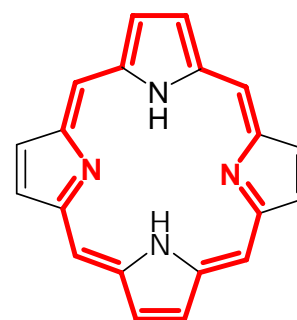


図 4：ポルフィリンの 18 共役系

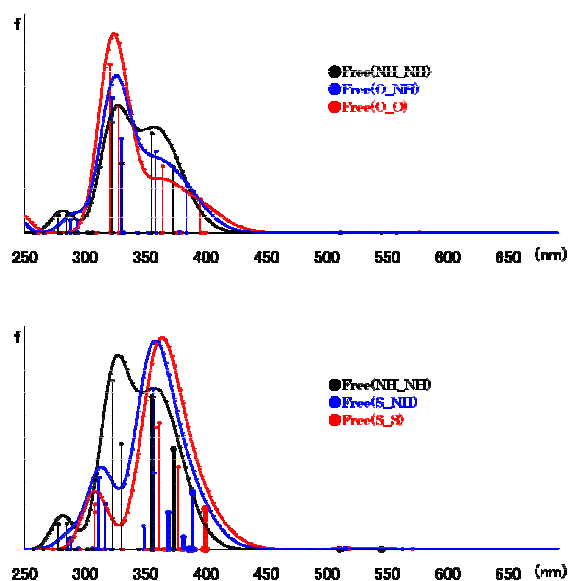


図 5：O 置換、S 置換による励起スペクトルの変化

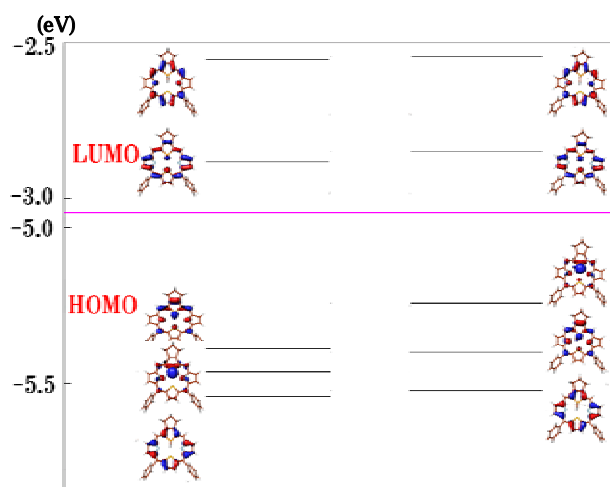


図 6：合成された系の歪みによる軌道エネルギー変化