

# 赤外振動分光によるフタロシアニン誘導体の構造決定 GAUSSIAN 98 の利用

福田 貴光\*, 小林 長夫†

\*東北大学・大学教育研究センター（理学部兼任）

†東北大学・大学院理学研究科

## 概要

フタロシアニン関連化合物であるテトラアザ クロリン、バクテリオクロリン、イソバクテリオクロリンについて GAUSSIAN 98 プログラムを用いた振動スペクトルの理論計算を行った。計算結果は実測のスペクトルを良く再現し、これよりフタロシアニン関連化合物の分子構造を赤外振動スペクトルから簡便に決定できるようになった。特にこの方法は固体状態で適用でき、かつ中心金属の電子スピン状態の影響を受けないため、核磁気共鳴 (NMR) スペクトルでの構造決定が困難な常磁性化学種に対しても有効であることが示された。

## 1 はじめに

### フタロシアニン

フタロシアニンとは図 1 左に示すような構造を持つ色素分子である。普段化学式に触れる機会が少ない方も多いと思われるので、少し詳しく紹介すると、図 1 左において黒線で書かれた部分は全て炭素原子が省略されており、さらにベンゼン環（4 隅の六角形の部分）にはそれぞれ 4 つの水素原子が省略されている。中心にある赤色の M は様々な金属（または 2 つの水素原子）を代表した表記である。青色の N は窒素原子を表し、内側の 4 つの窒素が中心の金属と結合している。交互に 2 重線が描かれているが、これは分子全体が芳香属性を有していることを示している。芳香属性とは基礎化学で登場するベンゼン、トルエン等の仲間と考えるだけでよい。我々はこのような大きな芳香族分子を巨大芳香環化合物と呼び、その合成と物性に関する研究を進めている [1]。フタロシアニン類の最大の特徴はその鮮やかな色彩であり（図 1 右）、これは芳香族性を担う π 電子と呼ばれる電子が可視光を吸収することに由来する（Q 帯と呼ばれる）。

図 2 は図 1 右に示したフタロシアニンの紫外可視部の吸収スペクトルである。650 および 700 nm 付近に見られる強度の強い吸収帯が Q 帯である。スペクトルの下に示

したように、この領域の光は赤色光に相当する。それ故、我々の眼には赤色の補色である青色が見えるのである。この特徴的な色のため、フタロシアニンは青色系の色素として広く実用化されている。例えば初期の東海道新幹線に使われた青色はフタロシアニンブルーである。では、東北新幹線は？とお考えの方もいるかと思うが、実は東北新幹線の緑色も修飾したフタロシアニンが使われていて、フタロシアニングリーンと呼ばれている。このように、基本は青色であるが、修飾を施すことによってQ帯の波長を動かし、様々な色を呈することができるのもフタロシアニンの特徴である。この利点を生かして、現在様々な分野でのフタロシアニンの応用が考えられている。図3に砂金氏によるフタロシアニンの機能をまとめた図を示す[2]。

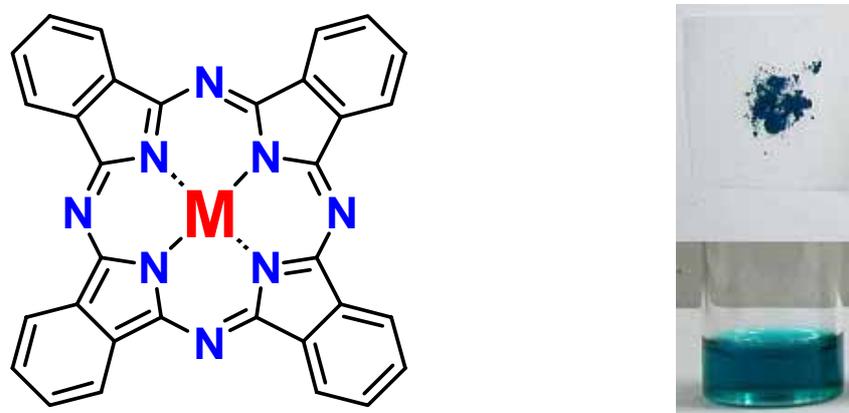


図1 フタロシアニンの構造（左）と色（右）

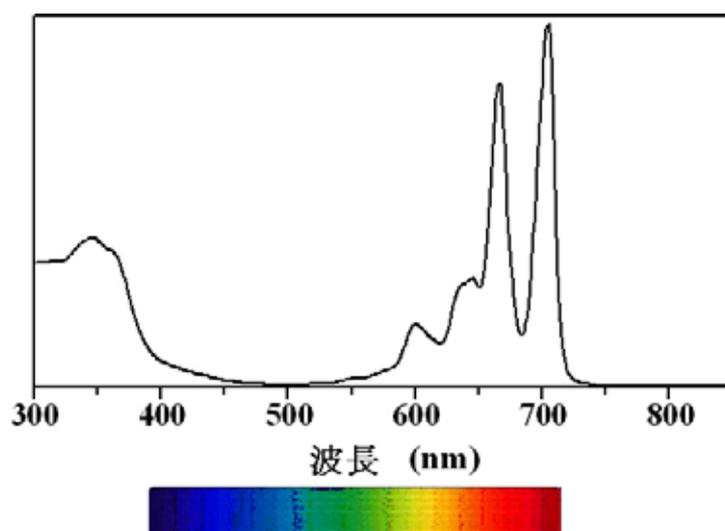


図2 M = H<sub>2</sub>フタロシアニンの紫外可視吸収スペクトル

フタロシアニンが多様な機能を発現するためには、それぞれの機能に応じた分子のチューニングが重要である。我々はフタロシアニンの芳香族構造を様々に変化させることにより、フタロシアニンの特性を変化させることができることに着目し、研究を行っている。この際、新規に合成したフタロシアニンがどのような化学構造を持つのかを決定する必要があるが、フタロシアニン誘導体の中には溶解度が著しく低いものもあり、簡便な構造決定手法の探索は重要な課題である。

我々は、以下に述べるフタロシアニン誘導体の赤外振動スペクトルを GAUSSIAN 98 プログラムを用いた理論計算により再現する試みを行い、その結果、幾何異性体（組成は等しいが、幾何構造のみが異なる化合物）同士を簡便に識別することが可能であることを見出すことができた。

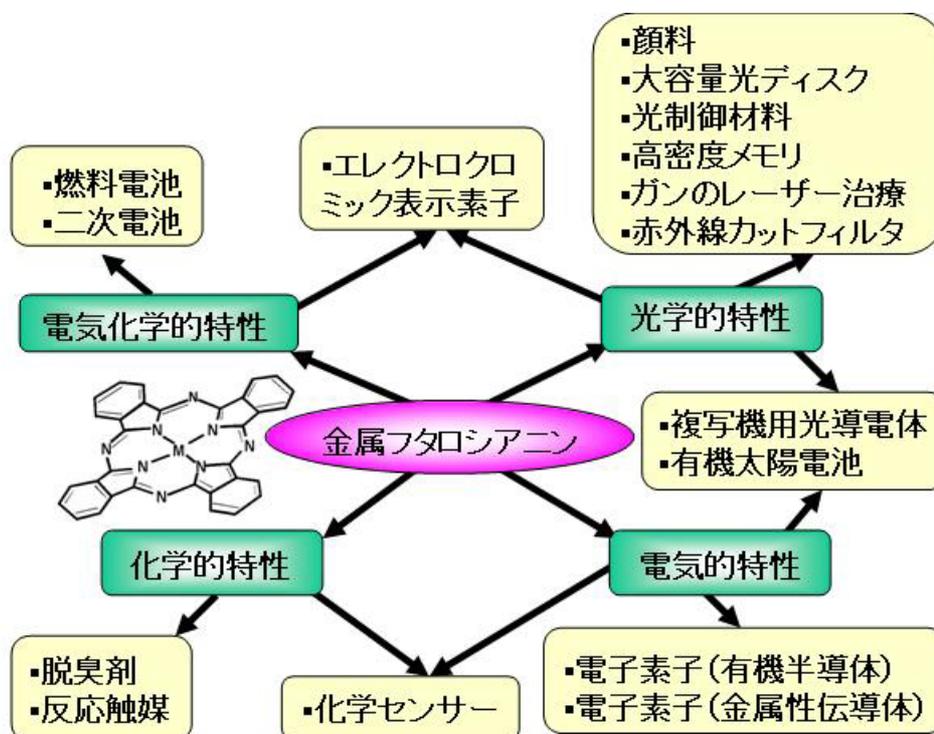


図 3 フタロシアニンの機能と応用（砂金氏による）

## GAUSSIAN 98

GAUSSIAN 98 は分子の電子状態を量子化学理論に基づいてシミュレーションする広範囲にわたる非経験的、および半経験的分子軌道計算ソフトであり、Carnegie-Mellon 大学の Pople を中心として開発された経緯を持つ。世界中の研究機関で利用されている権威あるソフトであり、東北大学では現在、gen.cc.tohoku.ac.jp のサービスホストで GAUSSIAN98 A.11.3 のバージョンが利用可能である。

GAUSSIAN 98 の利用者は簡単なキーワードと分子構造を入力することで、気相中あるいは溶液中の分子に関する種々の物理量を計算することができる。また、上級者には更なる詳細な計算条件の指定も可能となっている。具体的な GAUSSIAN の利用方法については文献を参照していただきたいが[3]-[7]、利用が可能と思われる代表的な分野を簡単に図 4 にまとめる。



図 4 GAUSSIAN の利用が考えられる研究分野



$$V = \frac{1}{2} {}^t \mathbf{Q} \Lambda \mathbf{Q} \quad , \quad T = \frac{1}{2} {}^t \mathbf{p}_Q \Lambda \mathbf{p}_Q$$

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & & \mathbf{0} \\ & \lambda_2 & & \\ & & \ddots & \\ \mathbf{0} & & & \lambda_{3N-6} \end{pmatrix} \quad , \quad \mathbf{p} = {}^t \mathbf{L}^{-1} \mathbf{p}_Q \quad (6)$$

とすると、式(4)、(5)は

$$V = \frac{1}{2} {}^t \mathbf{Q} {}^t \mathbf{L} \mathbf{F} \mathbf{L} \mathbf{Q} \quad , \quad T = \frac{1}{2} {}^t \mathbf{p}_Q \mathbf{L}^{-1} \mathbf{G} {}^t \mathbf{L}^{-1} \mathbf{p}_Q \quad (7)$$

となる。式(6)、(7)の比較から

$${}^t \mathbf{L} \mathbf{F} \mathbf{L} = \Lambda \quad , \quad \mathbf{L}^{-1} \mathbf{G} {}^t \mathbf{L}^{-1} = \Lambda \quad (8)$$

である。これより

$$\mathbf{L}^{-1} \mathbf{G} {}^t \mathbf{L}^{-1} {}^t \mathbf{L} \mathbf{F} \mathbf{L} = \Lambda^2 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{G} \mathbf{F} \mathbf{L} = \mathbf{L} \Lambda^2 \quad (9)$$

式(9)は  $\mathbf{GF}$  行列の固有値が  $\lambda_1^2, \lambda_2^2, \dots, \lambda_{3N-6}^2$  で、固有ベクトルを並べた行列が  $\mathbf{L}$  であることに相当する。従って  $\mathbf{GF}$  行列の固有値問題を解くことで、基準振動数、基準座標が得られる。基準振動数から振動エネルギーが求められる。

### 3 計算

本研究では図5に示すテトラアザクロリン、バクテリオクロリン、イソバクテリオクロリン誘導体[9]についての振動計算を試みた。

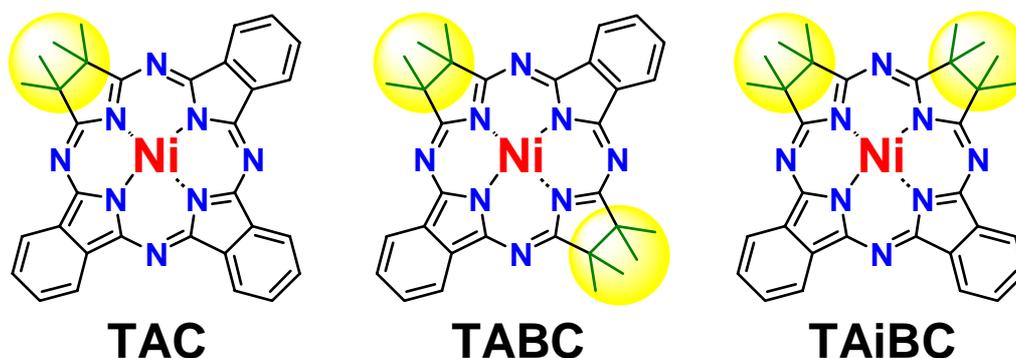


図5 テトラアザクロリン(TAC)、バクテリオクロリン(TABC)、およびイソバクテリオクロリン(TAiBC)の構造と略号

これらの化合物は周辺のベンゼン環の1ヶ所(または2ヶ所)が失われている点(図で黄色で塗られた部分)で図1のフタロシアニンとは異なる構造である。より正確に述べると、TACではベンゼン環の1つが無くなり、共役構造が切れ、代わりにメチル基(-CH<sub>3</sub>、図では省略して1本線で描かれている)が導入されている。メチル基は切れた共役構造が元に戻ってしまわないため(自動酸化という)には必須である。同様にTABCは向かい合った2つのベンゼン環部分が変換されており、TAiBCでは隣り合った2ヶ所が変換されている。TABCとTAiBCは幾何学的な構造は異なるものの、化学式は等しく、互いに幾何異性体の関係にある。

計算は東北大学情報シナジーセンターのNEC SX-4/128H4スーパーコンピュータを用い、GAUSSIAN 98プログラム[10]を使用して行った。B3LYP/6-31G(d)モデル化学でDFT法による構造最適化、および振動計算を行った。初期構造はX線結晶構造が得られているものについては、実験値を用い、その他の化合物についてはHyperChemソフトウェア[11]を用いたZINDO/1法による最適化構造を用いた。計算から得られた振動数にスケーリング因子として0.9613を乗じたもの[12]を理論振動数として、実測データと比較した。

#### 4 計算結果と実測データとの比較

図 6 にそれぞれの化合物の構造最適化計算の結果を示す。次の振動計算にはこの構造を平衡構造として用いている。一般にフタロシアニンは分子全体が 1 つの共役構造を形成しているため、平面性の高い構造を保っている。従って金属フタロシアニンは 57 原子から成る、正方形型の  $D_{4h}$  点群に属する分子である。この場合の振動の自由度は  $165 (= 3 \times 57 - 6)$  であるが、実際は高い対称性のため多くの遷移が禁制となり、観測される赤外振動スペクトルは単純なものとなる[13]。一方、TACを始めとする共役系が切れた化合物では分子の対称性が低下し、かつ平面性が崩れる可能性がある。実際、メチル基が置換したサイトの炭素原子は他の部分と比べて平面から歪んだ構造をとっていることが図 6 より明らかである。これは共役構造が切れた部分の炭素原子が正四面体構造をとる  $sp^3$  混成軌道を持つことに由来する。即ち、元々共役系の  $sp^2$  混成軌道をとっていた炭素原子（平面構造をとる）が分子修飾により  $sp^3$  混成軌道へと変化したため、その影響が分子構造に反映したものである。また、TABCでは 2 つのベンゼン環同士が捻れた関係にあることが分かるが、これもメチル基がついた部位の構造の歪みが伝播した結果であると考えられる。捻れ角は約 21 度であった。いずれの化合物においても、ベンゼン環がついた部位の局所構造は元のフタロシアニン同様、高い平面性を維持していることが分かった。このような分子構造の特徴ゆえに、TAC 類では典型的な金属フタロシアニンと比べて複雑化した（即ち、禁制遷移が少ない）赤外振動スペクトルが観測されると期待される。

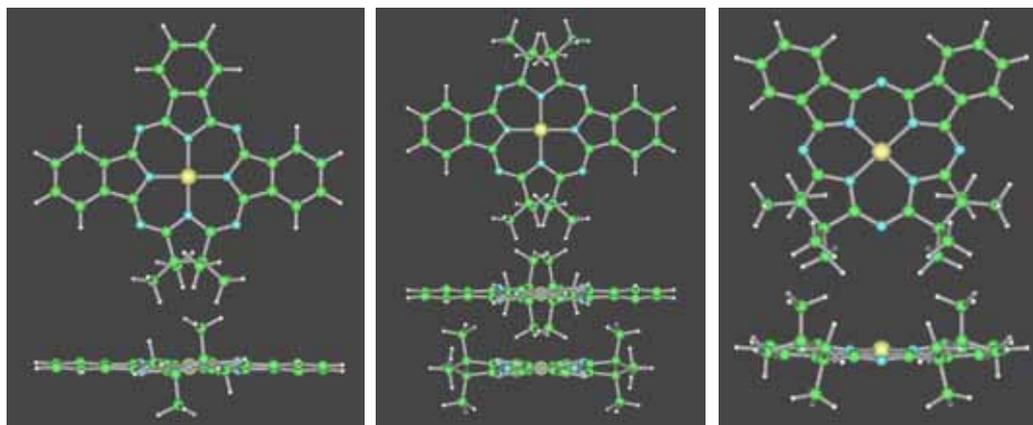


図 6 TAC (左)、TABC (中)、TAiBC (右) の最適化構造

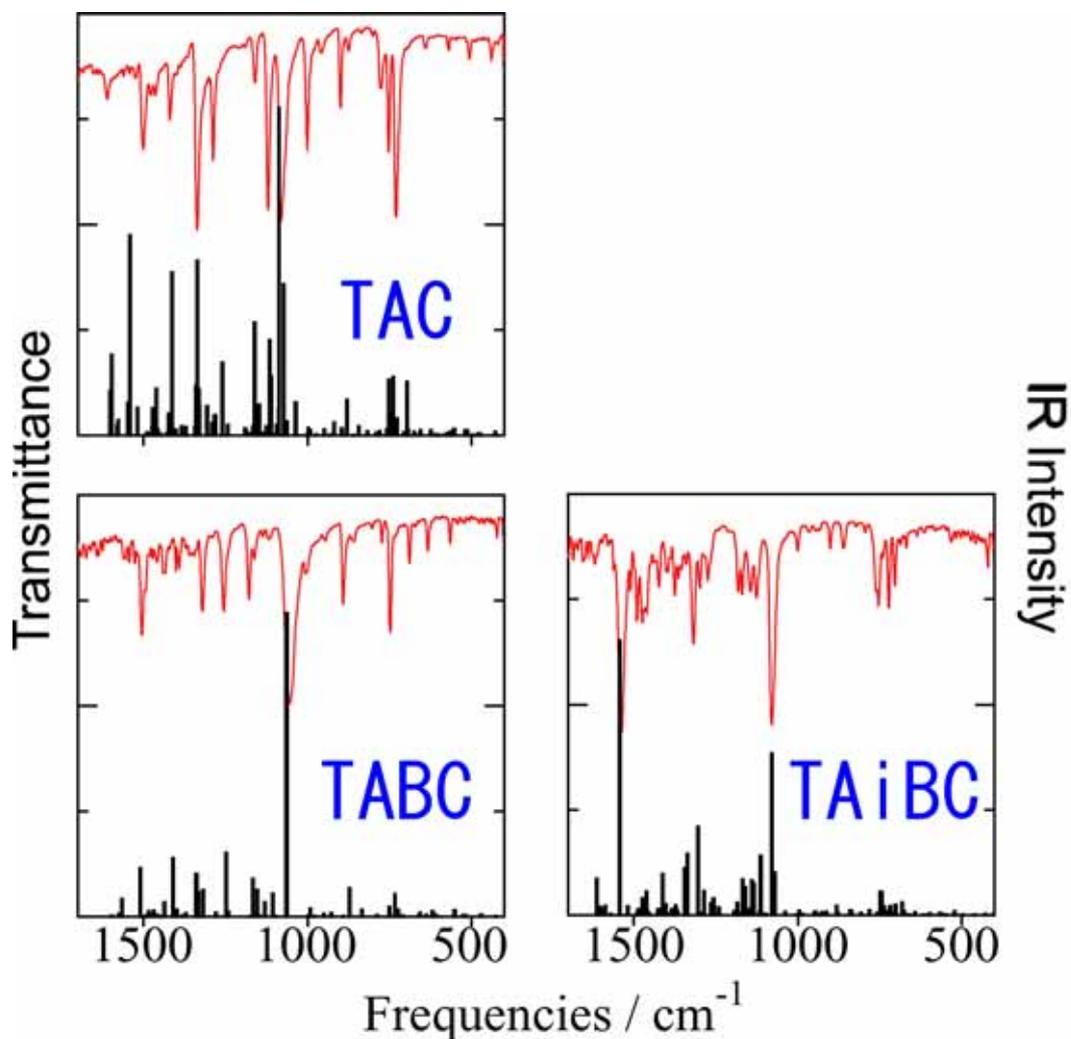


図 7 各化合物の実測の赤外吸収スペクトル（赤線、KBr 法）、および振動計算の結果（黒棒）

図 7 には各化合物の実測の赤外スペクトルと計算から得られた振動エネルギー（および強度）を化合物ごとにまとめて示した。実測データと計算結果は比較的良い一致を示していることが分かる。特にTABCとTAiBCの差は一目瞭然である。ベクトルモデルの解析からベンゼン環部分の面外振動は  $1000 \text{ cm}^{-1}$  より低エネルギー側に主に見られることが判明した。しかしこれらの遷移の強度はあまり大きくなく、この遷移を分子識別に利用するのは困難である。一方、周辺水素の面内振動はスペクトル領域全体 ( $400\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ ) に渡っており強度が強いものもある。TACとTABCの  $1161$ 、 $1249 \text{ cm}^{-1}$  の遷移はこのタイプのモードである（図 8、9）。分子の中心部（18 電子

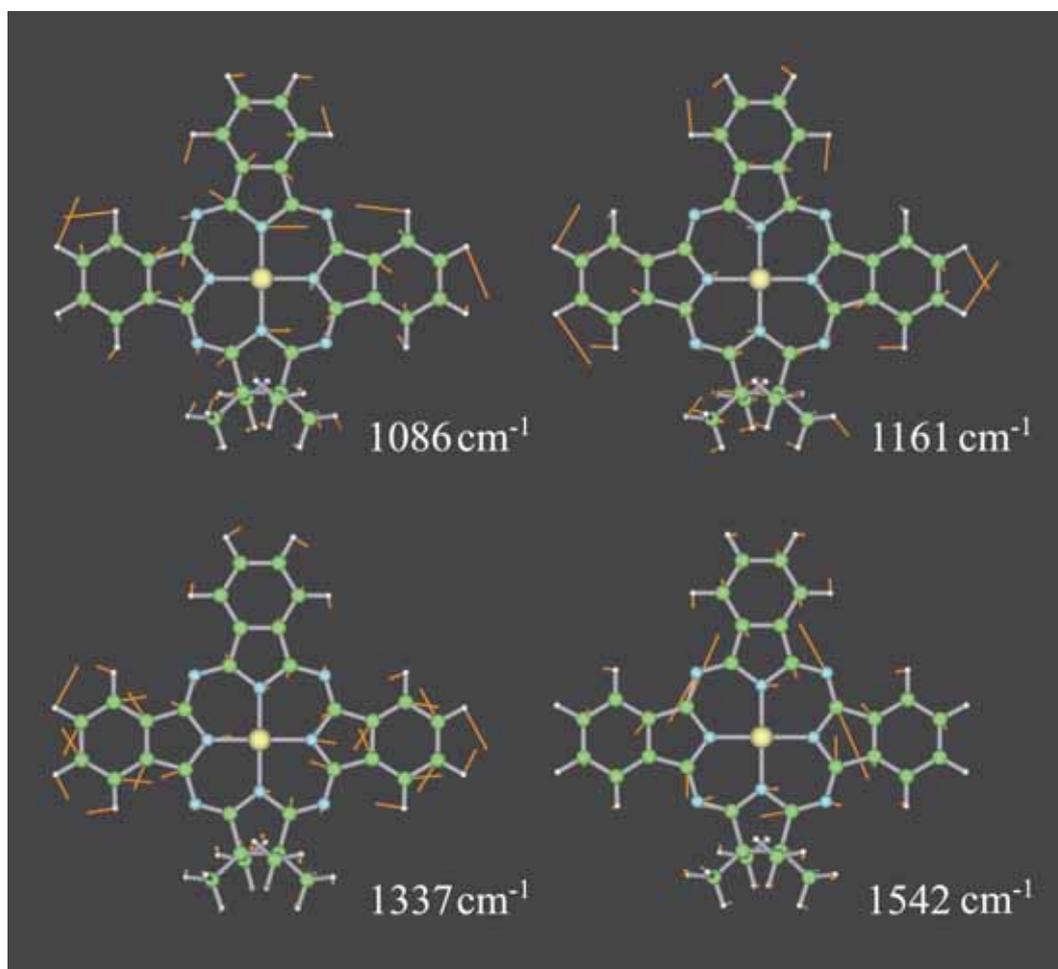


図 8 TAC の原子変位のベクトルモデル ( 特徴的な 4 エネルギーについて抜粋 )

部分)に由来するモードはあまり多くなく、また強度も弱い。TAiBCの  $1543\text{ cm}^{-1}$  のモードは骨格中心部分の依存性が大きいモード ( 図 10 ) であり、従って骨格の違いを反映したスペクトルを与える要因となりうる。同様のモードはTACの  $1542\text{ cm}^{-1}$  のバンドにも見られた ( 図 8 )。一方、TABCにおいてはこれらに相当するモードは強度が弱く、実測データと関連付けて帰属するには至らなかった。

以上から、振動計算によってフタロシアニン誘導体の分子構造の同定が可能であり、特にこの手法は幾何異性体の場合においても適用できることが明らかとなった。識別のポイントとなるモードは骨格の構造を反映しやすい、中心骨格に基づくものを利用することが良いといえる。即ち、本研究で用いた系においては、TAiBCの  $1543\text{ cm}^{-1}$  の遷移がこれに相当し、この遷移は幾何異性体であるTABCでは観測されないことか

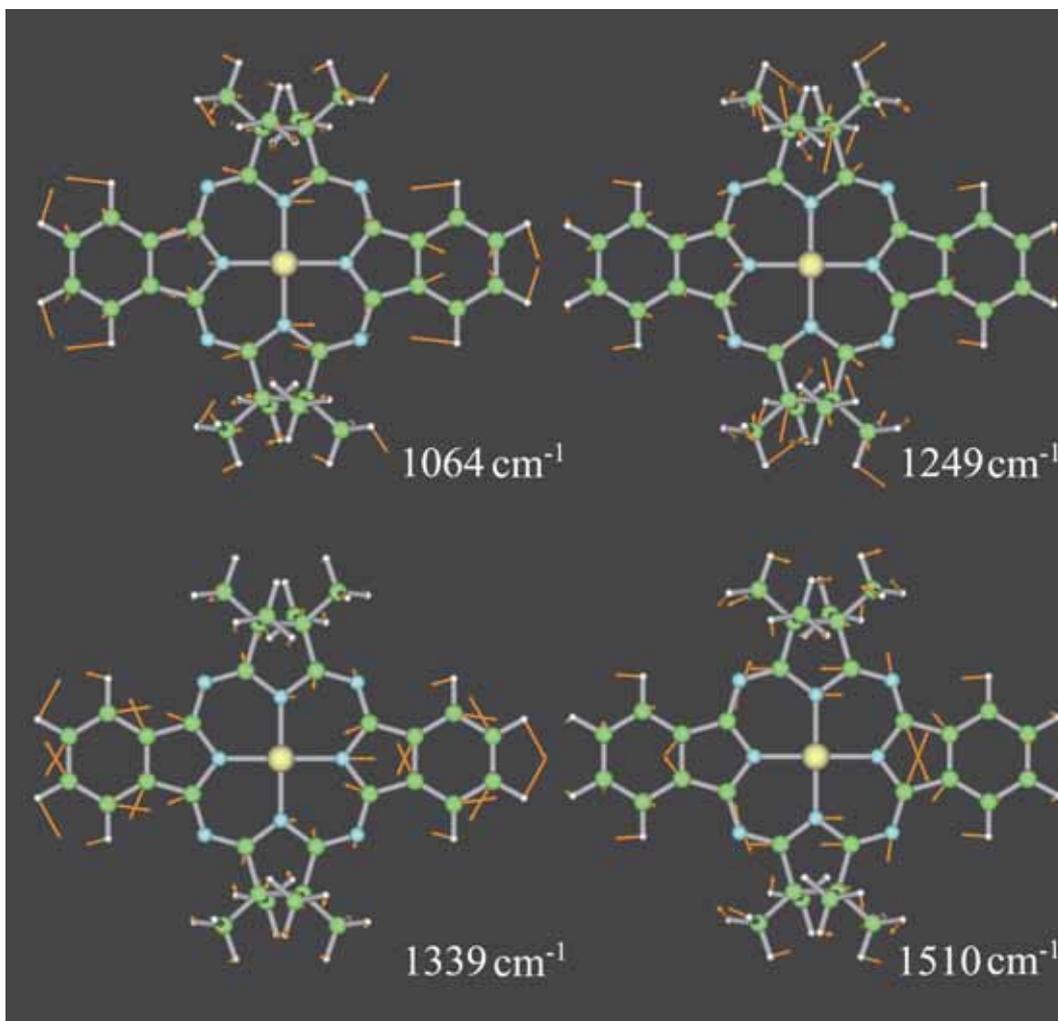


図 9 TABC の原子変位のベクトルモデル ( 特徴的な 4 エネルギーについて抜粋 )

ら、分子構造の識別に有用であると思われる。

振動構造は原則として分子構造の違いに敏感に反映する。そのため、これまでに述べた議論は中心金属が計算に用いたニッケルの場合にのみ適用可能である。しかし、図 11 に示したように、中心金属がニッケル以外 (ここではバナジウム) であっても、その赤外振動スペクトルは金属周りに由来する特徴的な遷移を除けば、基本的には類似した構造となっている。これは恐らく、フタロシアニン骨格が比較的大きく、かつ剛直であるため、金属の違いによるスペクトル変化が分子全体には及ばないためであるものと考えられる。従って、代表としてニッケル体で振動計算を行うことで、他の金属体の構造決定も同様に可能となることが、本研究により明らかとなった。これま

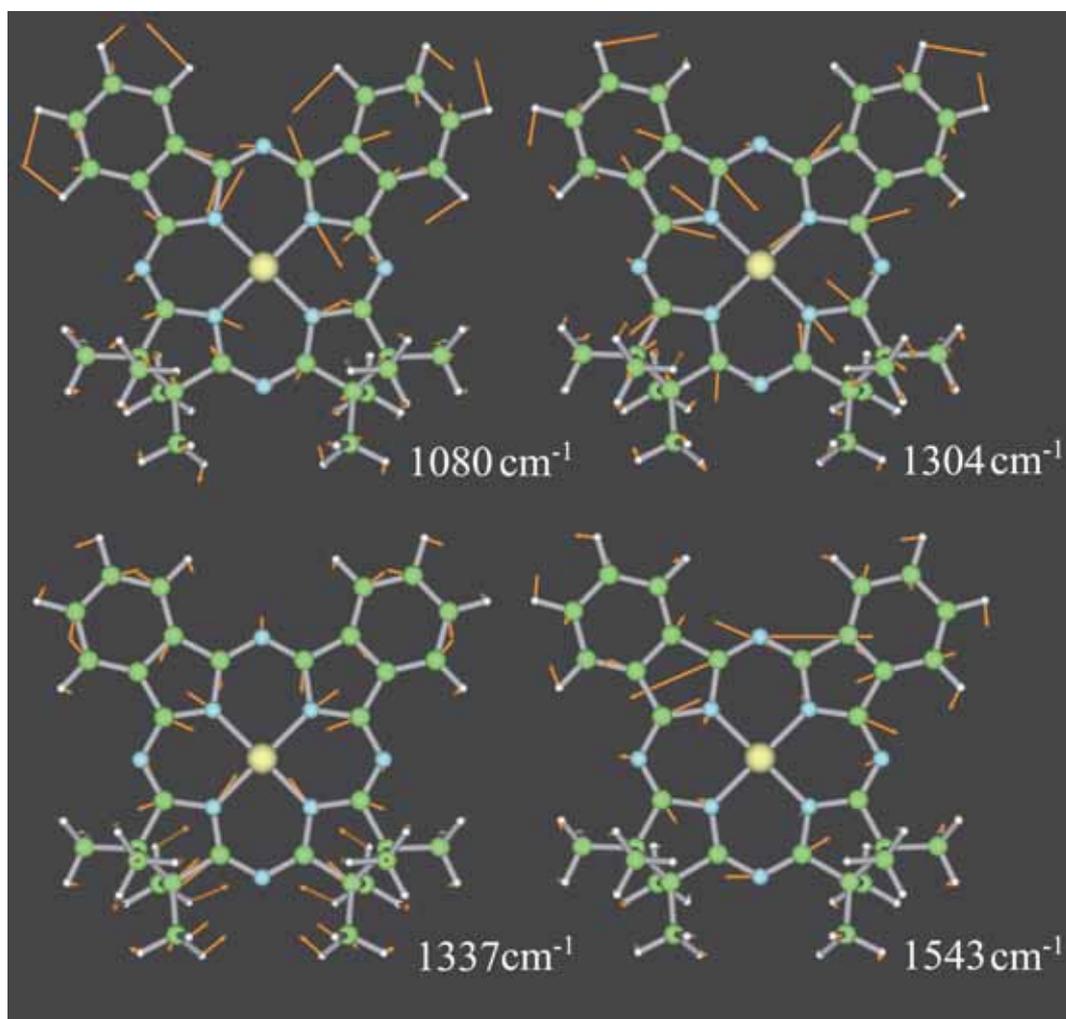


図 10 TAiBC の原子変位のベクトルモデル ( 特徴的な 4 エネルギーについて抜粋 )

では常磁性のため核磁気共鳴法 ( NMR ) による構造決定 ( 合成化学者が最も一般的に用いる構造決定手段である ) が難しい化合物 ( バナジル体がこれに相当する ) では単結晶による X 線結晶構造解析が残された構造決定の手段であったが、単結晶育成に時間がかかるなど問題点も多く、簡便な構造決定法としては適当ではなかった。しかし赤外振動スペクトルにおける中心金属の効果は、構造決定に関しては重大な影響を及ぼさないことから、極めて簡便に常磁性種フタロシアニンの構造決定が可能になるものと思われる。

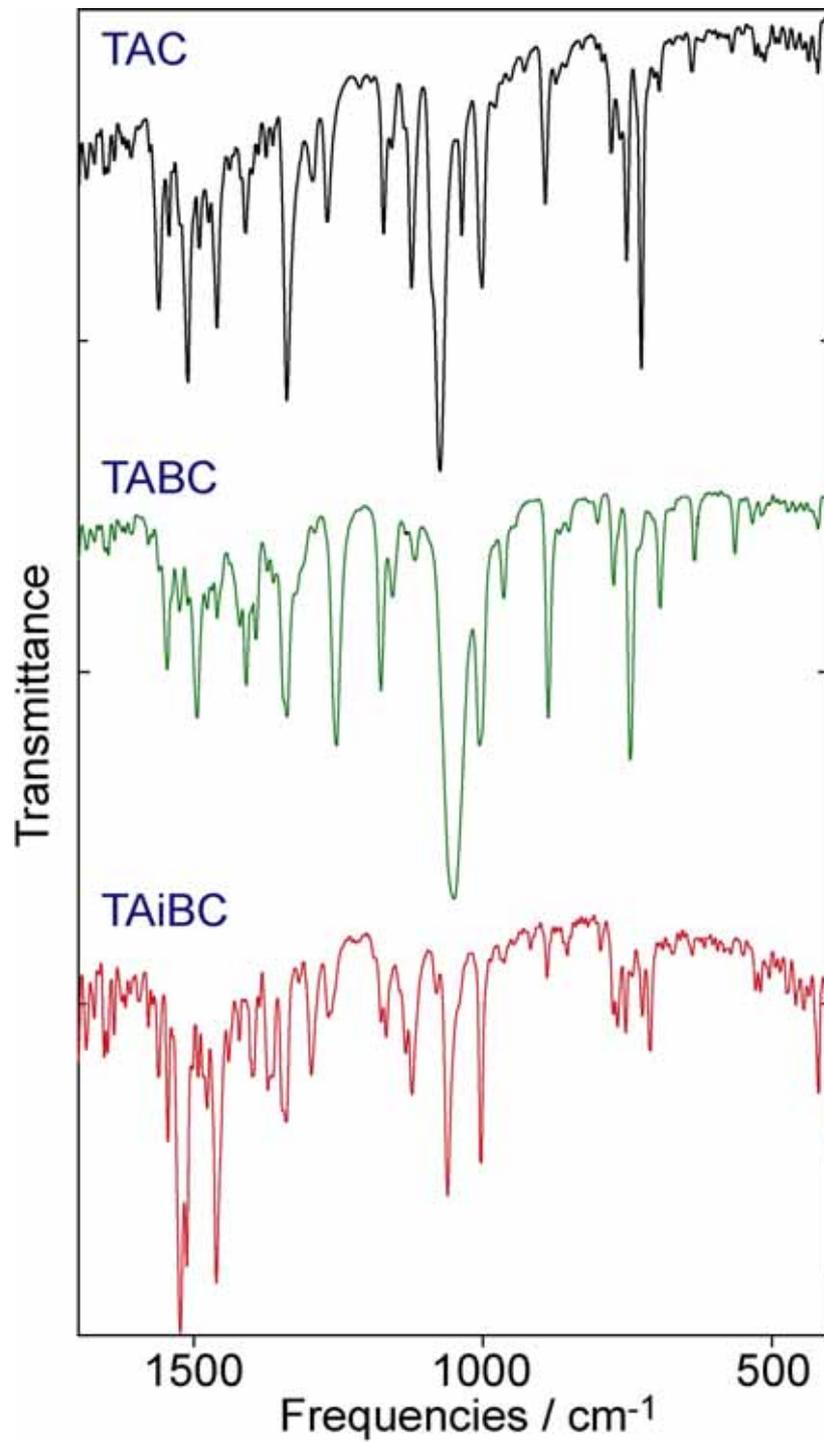


図 11 バナジル体 (M=VO) の赤外スペクトル (KBr 法)

## 5 まとめ

本研究では修飾を施したフタロシアニン誘導体について、実測の赤外振動スペクトルと GAUSSIAN 98 による計算結果を比較することで、分子の構造決定を試みた。結果は実測と計算で異性体を識別するに十分な精度で、スペクトルの再現ができた。さらに、中心金属を変化させても赤外スペクトルに大きな違いが見られないことから、この方法はフタロシアニン骨格の構造決定に有用な方法であるといえる。

近年のスーパーコンピュータの発達と、計算プログラムの発展のおかげで、計算を専門としない合成化学者にも、比較的大きな分子に対してレベルの高い計算を利用した研究の推進が可能となってきた。本研究ではSX-4 を用いて計算を実行したが、現在では東北大学情報シナジーセンターに並列のTX7/AzusAシステムが導入されており、これを利用することでさらなる計算の高速化、および適用分子の巨大化が図れるものと思われる。我々は研究対象としてフタロシアニン誘導体を取り扱っているが、本手法そのものは他の分子についても適用できるものである。特に機能性分子として知られる多くの系化合物は一般に分子骨格が剛直であり、溶解度が低いので、固体で簡便に構造決定が行える本方法の意義は大きいものと言える。

## 謝辞



本研究は文部科学省 21 世紀 COE プログラム「大分子複雑系未踏化学」の一部として行われた。

## 参考文献

- [1] Kobayashi, N., Design, Synthesis, Structure, and Spectroscopic and Electrochemical Properties of Phthalocyanines, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 75, pp. 1-19, 2002.
- [2] <http://www.nims.go.jp/molfunc/>
- [3] Gaussian98 User's Reference, Gaussian.Inc.
- [4] Gaussian98 Programmer's Reference, Gaussian.Inc.
- [5] 電子構造論による化学の探求(第二版), ガウシアン社 .
- [6] 大槻幸義, "Gaussian94 を使った ab initio 分子軌道計算入門", SENAC Vol.31-1(1998-1)
- [7] 大泉健治, 伊藤英一, "Gaussian94 の使い方", SENAC Vol.31-1(1998-1)
- [8] 近藤保 編, 小谷正博, 幸田清一郎, 染田清彦, 大学院講義物理化学, 東京化学同人, (1997)

- [9] Fukuda, T.; Makarova, E. A.; Luk'yanets, E. A.; Kobayashi, N., Synthesis, Spectroscopic, and Electrochemical Studies of Novel Benzene- or 2,3-Naphthalene-Ring-Fused Tetraazachlorins, -bacteriochlorins, and -isobacteriochlorins, *Chem. Eur. J.* in press.
- [10] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98, Revision A.9*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [11] *HyperChem Pro software package*, Hypercube, Inc., Gainesville, FL, USA, **1997**.
- [12] Wong, M. W., Vibrational frequency prediction using density functional theory, *Chem. Phys. Lett.*, *256*, pp.391-399, **1996**.
- [13] 中崎昌雄, 分子の対称と群論, 東京化学同人, (1973)