

Porphin과 Phthalocyanine 핵의 反應性에 對한 分子 軌道法的 考察

慶北大學校 師範大學 化學科

朴柄珏 · 洪永錫

(1967. 5. 19. 受理)

A Theoretical Consideration on the Reactivities of the Porphin and Phthalocyanine Nucleus by the Simple Hückel Method

by

BYUNG KAK PACK and YOUNG SUK HONG

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu

(Received May 19, 1967)

ABSTRACT

A theoretical study was made on the energies of π electrons and the reactivity of each atom of porphin nucleus and phthalocyanine nucleus in the ground states.

The energy of each π orbital, the superdelocalizabilities and the bond orders have been calculated by the simple Hückel method.

With respect of these two compounds, results of the calculations have shown that the energy differences between highest occupied orbitals and lowest vacant orbitals are relatively less than those of other common organic compounds. This suggests that these two compounds will be easily excited.

Then, by superdelocalizabilities and bond orders, the reactivities of electrophilic, nucleophilic and radical reactions and bond strengths have been respectively considered.

要 約

基底狀態의 Porphin 핵과 Phthalocyanine 핵의 電子狀態와 反應性을 理論的으로 考察하였다. 이때 각 π 軌道의 energy 量과 superdelocalizability 및 結合次數(bond order)는 單純分子軌道法에 依據해서 算出하였다.

이 두 化合物의 경우, 最高被占軌道와 最低空軌道 사이의 energy 差가 一般的인 다른 有機化合物보다 상당히 적었는데, 이것은 곧 이 두 化合物이 勵起되기 쉬운 狀態에 놓여 있음을 뜻한다.

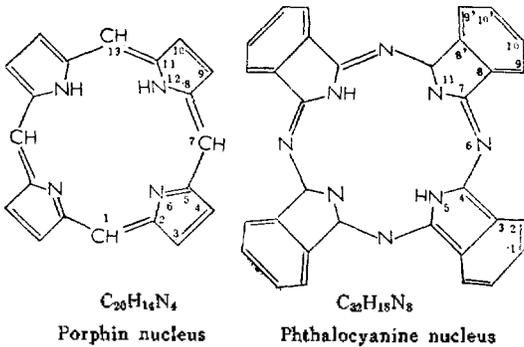
또한 superdelocalizability 와 結合次數로서 이 두 化合物의 各 原子位置에서의 親電子的, 親核的 및 radical 反應의 反應성과 結合強度를 各各 決定하였다.

序 論

生化學적으로 重要な Porphyrin 系 化合物 및 重要한 合成染料인 phthalocyanine 유도체에 대한 研究는 이 미 여러 사람에 依해서 實施되어 많은 論文이^{(1)(2)...}⁽⁹⁾ 報告된 바 있다. 이들 文獻은 주로 이 두 化合物의 유도체에 對한 物理化學의인 性質을 究명하였고, 또한 이 두 化合物이 安定하다는 事實만을 밝히고 있을 뿐이다.⁽²⁸⁾

그러나 이들 化合物의 核(nucleus)의 反應性에 對한 研究는 別로 試圖된 바 없었다. 本人들은 이 두 核에 對해서, Energy 狀態 및 反應性 指數인 superdelocalizability⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾와 結合次數(bond order)를 中心으로 理論的으로 考察하였다.

Fig. 1 에 나타난 Numbering 은 이 두 化合物이 적어도 하나以上の 對稱軸을 가지고 있으므로 計算에 便利하도록 임의로 붙인 것이다.



計算法

本 研究에서 取한 量子化學의 諸量은 모두 單純分子 軌道法(simple Hückel method)에 依해서 計算하였다. 즉 分子軌道函數는 다음 (1)式에 나타난 바와 같이 各 原子軌道の 線型結合(linear combination)으로 나타내고, 이 式을 變分法⁽¹¹⁾을 利用해서 풀어서 (2)式의 永年行列式을 얻는다.

$$\varphi_{M,0} = \sum_{i=1}^n C_i X_i \dots\dots\dots(1)$$

$$\sum_j [H_{ij} - S_{ij}E] = 0 \dots\dots\dots(2)$$

但 Porphin nucleus; $i, j=1\sim 24$
Phthalocyanine nucleus; $i, j=1\sim 40$

上記 (2)式의 H_{ij} 에서

$i=j$ 일 경우; $H_{ij}=\alpha$ (coulomb integral)

$i\neq j$ 일 경우; $H_{ij}=\beta$ (resonance integral)이다,

式 (2)에서 Eigen value 와 그 展開係數를 求했으며, 이

計算에서 取한 Parameter⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾는 다음과 같다.

a) Pyrrole type 와 pyridine type 의 nitrogen 의 Coulomb integral

$$\alpha_{(-N-)} = \alpha + a\beta \quad ; a=1$$

$$\alpha_{(-N=)} = \alpha + a\beta \quad ; a=0.6$$

b) Nitrogen atom 에 인접한 炭素原子의 Coulomb integral

$$\alpha_{(C-N-)} = \alpha + b\beta \quad ; b=0.1$$

$$\alpha_{(C-N=)} = \alpha + b\beta \quad ; b=0.1$$

c) 인접原子 사이의 Resonance integral

$$\beta_{(C-N-)} = l\beta \quad ; l=1$$

$$\beta_{(C-N=)} = l\beta \quad ; l=1$$

結果 및 考察

1. Energy level

各 π 軌道の energy 準位는 計算結果 Fig. 2 와 같이 나타낼 수 있다. 이때 總 π 電子의 數는 porphin 에서는 26 個(pyrrole type nitrogen 의 unshared electron 을 포함해서)이고, phthalocyanine 의 경우는 모두 42 個이다.

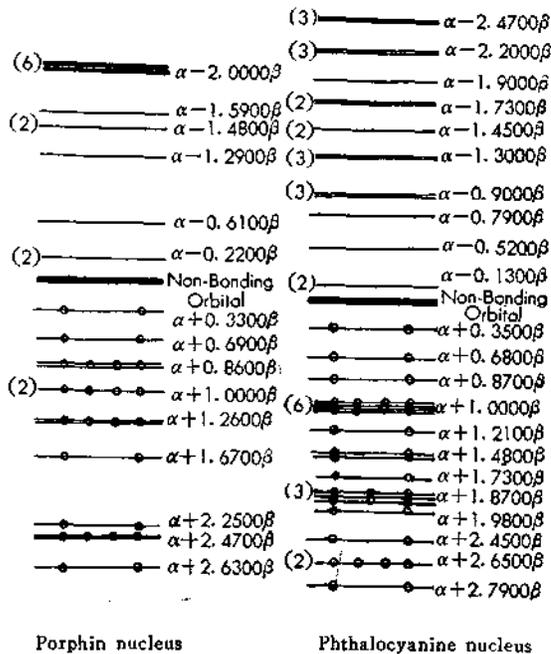


Figure 2. Energy level of each π orbital

두 化合物의 π 軌道 energy 들은 여러곳에서 縮退되어 있고, 最高被占軌道와 最低空軌道사이의 energy 差異가 보통의 다른 有機化合物에 比해서 훨씬 적음⁽²²⁾을 알 수 있다.

Porphin ; 0.55 Benzene ; 2.00
 Phthalocyanine ; 0.48 Benzyl group ; 2.00
 Pyridine ; 1.70
 Naphthalene ; 1.64

이것은 곧, 이 두 化合物이 쉽게 勵起될 수 있다는 것을 意味한다. 또한 이 energy 差異가 적다는 事實과 이 두 化合物의 金屬 complex 가 형광⁽²³⁾을 나타낸다는 事實과의 사이에 一聯의 關係가 있는 것으로 짐작된다.

2. Superdelocalizability

두 分子가 接近하여 反應을 일으킬 경우, 그 遷移狀態에서의 π 電子系는 原 孤立系의 π 共軛系와 擬 π 軌道 사이에 超共軛이 생긴다. 이 遷移狀態의 energy 를 攝動論으로⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ 풀면, 縮重이 없을 경우의 π 電子의 超

共軛에 依한 安定化 energy 는 다음 (3)式에 주어지는 superdelocalizability S_r 라는 量에 比例하게 된다.

$$\text{親電子의 反應 } S_r^{(E)} = 2 \sum_j^{\text{occ}} (C_r^j)^2 / \lambda_j$$

$$\text{親核의 反應 } S_r^{(N)} = 2 \sum_j^{\text{vac}} (C_r^j)^2 / (-\lambda_j)$$

$$\text{Radical 反應 } [S_r^{(R)} = \sum_j^{\text{occ}} (C_r^j)^2 / \lambda_j + \sum_j^{\text{vac}} (C_r^j)^2 / (-\lambda_j)]$$

여기서 \sum_j^{occ} , \sum_j^{vac} 는 各各 被占軌道, 空軌道에 對한 總和를 意味하며 λ_j 는 j 번째 π 軌道の energy, 그리고 C_r^j 는 j 번째 π 軌道에서의 r 번째 原子의 展開係數이다. Phorphin 과 phthalocyanine 核에 對한 S_r 의 값은 Table 1에서 나타낸 바와 같다.

Table 1. Superdelocalizabilities

Porphin nucleus				Phthalocyanine nucleus			
Atom number	$S_r^{(E)}$	$S_r^{(R)}$	$S_r^{(N)}$	Atom number	$S_r^{(E)}$	$S_r^{(R)}$	$S_r^{(N)}$
1	1.1907	1.8489	2.5075	1	0.8705	1.0035	1.1365
2	0.7721	0.8690	0.9659	2	0.9186	1.0459	1.1733
3	1.0195	1.1455	1.2715	3	0.7935	0.9266	1.0597
4	1.0238	1.1377	1.2505	4	0.8085	1.3399	1.8712
5	0.7513	0.8775	1.0036	5	1.1156	1.0809	1.0461
6	1.5911	1.2690	0.9469	6	1.0198	1.6142	2.2086
7	1.2854	1.8080	2.3305	7	0.8244	1.4559	2.0873
8	0.7792	0.9051	1.0309	8	0.8194	0.9775	1.1356
9	0.9757	1.1521	1.3284	9	0.9165	1.0689	1.2213
10	1.0149	1.1378	1.2606	10	0.8818	1.0396	1.1976
11	0.7436	0.9201	1.0966	11	1.2554	1.1712	1.0870
12	1.3856	1.0154	0.6722				
13	1.3846	1.7456	2.1066				

Table I에서 다음과 같은 解析이 可能하다.

i) 두 化合物 모두 一般의으로 親核의 反應이 親電子의 反應에 比해 훨씬 優勢하다는 것을 알수 있다.

ii) Porphin 에 있어서 만약 親電子의 反應이 일어나게 된다면 6N位와 12N位에 優先的으로 일어날 것이며 그 다음 13C位와 7C位 등의 순서가 될 것이다. 實際 金屬 ion 들이 이들 分子中의 네개의 窒素와 chelate 를 形成하고 있는 예는 허다하다. Fe⁺⁺(hemoglobin), Mg⁺⁺(chlorophyll), Co⁺⁺(vitamin B₁₂), Ni⁺⁺ 등의 反應例는 天然物中에서나 合成化合物 中에서 다량 發見할 수 있다.⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾ Phthalocyanine 의 경우도 11N, 5N位에 金屬 ion 이 結合해서 아름다운 색깔을 나타내는 여러 化合物이 合成되고 있다.

iii) Porphin 의 親核의 反應과 radical 反應은 1C, 7C, 13C 位置에서 優勢할 것이 예상되는데, 實際 天然物中에서나 合成物中에서 이들 세 位置에 alkyl, aryl,

carboxyl, carbonyl group 등이 結合하고 있는 유도체가 發見되고 있으며, 3C, 4C, 8C, 10C 位 등에 이들 group 가 置換된 것도 자주 볼수 있다.⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹⁷⁾

Phthalocyanine 의 경우는 4N, 7C, 10C 등의 位置에서 높은 값을 나타낸다.

3. 結合次數(Bond order)

이 量은 하나의 原子에 電子가 어느 程度로 從屬되어 있는가, 특히 共軛化合物의 경우에는 二重結合性이 어느 程度인가를 나타낸다. 따라서 이 量은 結合距離 및 結合強度를 推定하는데 利用된다. 一般의으로 結合次數는 다음과 같이 定義된다.

$$P_{rs} = \sum_j^{\text{occ}} \nu C_{rj} C_{sj} \dots\dots\dots(4)$$

式 (4)에서 C_{rj} , C_{sj} 는 各各 i 번째 π 軌道에서의 原子 r 과 s 의 展開係數이며, ν 는 주어진 占有軌道에 들어 있는 電子의 數인데 보통 $\nu = 2$ 로 주어지나, 上記 두化

化合物的 pyrrole type nitrogen 에서는 $\nu = 3$ 이 된다.

Phorphine 과 phthalocyanine 의 各 原子間의 結合次數는 Table 2 에 나타내었다.

Table 2 에서 보는 바와 같이

i) Phorphin 의 경우의 結合次數는 結合 ${}_3C-{}_4C$, ${}_9C-{}_{10}C$, ${}_{11}C-{}_{12}N$, ${}_8C-{}_{12}N$ 등에서 상당히 큰 값을 나타낸다.

ii) Phthalocyanine 에서는 結合 ${}_1C-{}_8C$, ${}_9C-{}_{10}C$ 등에서 비교적 적은 값을 나타낸다.

Table 2. Bond orders

Porphin nucleus		Phthalocyanine nucleus	
Bond	Bond order	Bond	Bond order
${}_1C-{}_2C$	0.5812	${}_1C-{}_2C$	0.6820
${}_2C-{}_3C$	0.5014	${}_2C-{}_3C$	0.6052
${}_3C-{}_4C$	0.7700	${}_3C-{}_4C$	0.4338
${}_4C-{}_5C$	0.5020	${}_4C-{}_5N$	0.7827
${}_5C-{}_6N$	0.5457	${}_4C-{}_6N$	0.5978
${}_2C-{}_6N$	0.5356	${}_6N-{}_7C$	0.5809
${}_5C-{}_7C$	0.5705	${}_7C-{}_8C$	0.4155
${}_7C-{}_8C$	0.5982	${}_8C-{}_9C$	0.6132
${}_8C-{}_9C$	0.5219	${}_9C-{}_{10}C$	0.6751
${}_8C-{}_{12}C$	0.7215	${}_7C-{}_{11}C$	0.5655
${}_9C-{}_{10}C$	0.7553	${}_3C-{}_{13}C$	0.5551
${}_{10}C-{}_{11}C$	0.5232	${}_1C-{}_{11}C$	0.6397
${}_{11}C-{}_{12}N$	0.7422	${}_8C-{}_{14}C$	0.5552
${}_{11}C-{}_{13}C$	0.5873	${}_{10}C-{}_{10}C$	0.6458

結 論

1. 基底狀態의 porphin 및 phthalocyanine 核의 最高被占軌道(highest occupied orbital)와 最低空軌道(lowest vacant orbital) 사이의 energy 差異가 적기 때문에, 이 두 化合物은 매우 勵起되기 쉬운 狀態에 놓여 있음을 알았다.

2. 反應性指數인 superdelocalizability 의 計算結果가 既存化合物과 比較한 結果, 近似的인 範圍內에서 一致함을 알았다.

3. 各 結合間의 結合次數를 決定하였다.

計算은 日本 京都大學 福井研究室에서 行하였다.

引 用 文 獻

- 1) Martin Goutermann, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2260 (1962)
- 2) Thomas and Martell, *J. A. C. S.*, **81**, 5111 (1959)
- 3) Pekkarinen and Linschitz, *J. A. C. S.*, **82**, 2407 (1960)
- 4) Hiroshi Kobayashi, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1362 (1959)
- 5) Martin Goutermann, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1139 (1959)
- 6) Gd. Dorough and K. T. Schen, *J. A. C. S.*, **72**, 3939 (1950)
- 7) C. Drinkard and C. Bailar, *J. A. C. S.*, **81**, 4795 (1959)
- 8) C. S. Marven and J. H. Rassweiler, *J. A. C. S.*, **80**, 1196 (1958)
- 9) 米澤貞次郎 外 京都大學 福井研究室, 量子化學入門(上), p. 190
- 10) Andrew Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry*, p. 329
- 11) A. Streiwieser, Jr., *ibid.*, p. 33
- 12) 米澤貞次郎, 量子化學入門(上), p. 54
- 13) K. Fukui, T. Yonezawa and C. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 423 (1954)
- 14) K. Fukui, T. Yonezawa and C. Nagata, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1247 (1957)
- 15) 金泰鳳譯, 生物化學, p. 170
- 16) E. S. West and W. R. Todd, *The Text-Book of Biochem.*, p. 485, 561
- 17) 山中健生, 化學의 領域, **21**, 41(1967)
- 18) Andrew Streitwieser Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, p. 304
- 19) C. A. Coulson and J. Jalobs, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 1983
- 20) R. D. Brown and R. D. Harcourt, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3451
- 21) S. Nakakura and T. Hosya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **25**, 179 (1955)
- 22) 東健一, 馬場宏明, 量子有機化學 (1964), p. 75
- 23) 山本大二郎, 量子化學入門 (1965), p. 49