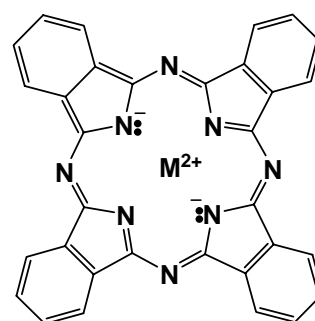


FePc及びFePcL_n (L = Py, CN⁻; n = 1, 2) の電子構造に関する理論的研究(山口大院・理工¹, 九州大・高等研究機構², 熊本大院・自然³)隅本倫徳¹, 堀 憲次¹, 川島雪生², 藤本 齊³

【序】

フタロシアニン(Pc)類は、クロロフィルやヘモグロビンと構造が似ていることから生態系のモデルとして注目され、また、化学的、熱的にも安定であることから機能性色素として古くから利用されてきた。これまで、金属フタロシアニンとしていろいろな化合物が合成されており、中心金属を変えることにより、その性質が変化することが知られている。通常、金属フタロシアニンは平面構造をしており、 D_{4h} の分子対称性を持っている (Scheme)。



Scheme.

中心金属として二価のFeが配位した鉄フタロシアニン (FePc) は、 D_{4h} 対称構造を持つ三重項化合物である。FePcはこれまで様々な研究者によって盛んに研究されているが、基底状態の電子構造などにはいくつか議論の多い問題が残っている。一方、FePcは配位力の強いピリジン、シアニドなどの軸配位子(L)の付加により、反磁性種のFePcL₂が形成される。このFePcL₂錯体の吸収スペクトルやMCDスペクトルは、通常のFePcとは大きく異なっているということは知られている。しかしながら、これら分子の基底状態、励起状態の電子構造に関する基本的知見は乏しい。本研究では、FePc及び軸配位子を配位させたFePcL₂に関して理論計算を行い、吸収スペクトルの帰属、電子状態、イオン化ポテンシャルの解明を試みた。

【計算方法】

計算は、Gaussian 03 プログラムを使用した。構造最適化及びイオン化ポテンシャル計算には、DFT法、励起エネルギー計算には、Time-dependent DFT法をそれぞれ用いて計算した。DFT法においては、交換相関項をB3LYP関数で近似した。構造最適化及び励起エネルギー計算には、6-31G(d)の基底関数を、イオン化エネルギー計算には、6-311+G(d)の基底関数をそれぞれ使用した。

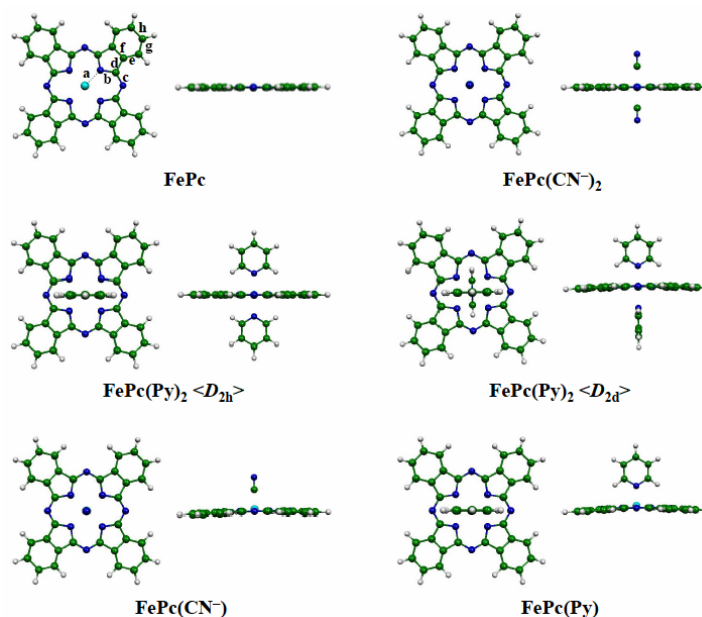


Figure 1. DFT optimized structures of FePc, FePc(Py), FePc(Py)₂, FePc(CN⁻), and FePc(CN⁻)₂.

【結果と考察】

FePc¹⁾及びピリジン(Py)、シアニド(CN⁻)が軸配位子として配位したFePcL₂の構造最適化を行ったところ、FePc, FePc(Py), FePc(Py)₂, FePc(CN⁻)及びFePc(CN⁻)₂は、それぞれD_{4h}, C_{2v}, D_{2h}, C_{4v}及びD_{4h}対称性を持つ構造が得られた(Figure 1)。得られた構造パラメータはX線結晶構造解析の結果ともほぼ一致しており、最適化することにより結晶構造を再現できた。得られた最適構造を用いて、電子構造解析、励起エネルギー計算を行った。

FePcに関して、価電子帯付近の分子軌道をFigure 2に示す。FePcのHOMOは2a_{1g}対称軌道である。この軌道はフタロシアニン環のCのπ軌道であり、Nの寄りは見られない。これは通常金属フタロシアニンと同様の傾向である。HOMO-1において、Feのd_{z²}軌道の特徴を持つ21a_{1g}対称軌道が確認された。このことから、FePcではFeのd軌道が価電子帯付近に影響を与えていることがわかる。また、6e_g対称軌道がSOMOとなることが確認された。

TDDFT法で得られた励起エネルギーと実測した吸収スペクトルをFigure 3に示す。実測で得られたFePcは、1.9 eV付近にシャープな吸収帯(Qバンド)、2.5 eV付近から始まるブロードな吸収帯(Bバンド)を持つ。TDDFT法で計算された励起エネルギーは、Qバンド及び2.5 eV付近からのブロードなBバンドを含めて実測したスペクトルと良く一致している。計算スペクトルの2.0 eVに見られるQバンドは、2Eu励起状態に当たり、主な一電子励起の成分は、HOMO-LUMOである。詳細な解析及び軸配位子が配位した錯体に関する計算結果は当日報告する。

【文献】

1) M. Sumimoto, Y. Kawashima, K. Hori, H. Fujimoto, *Spectrochem. Acta. A*. in press

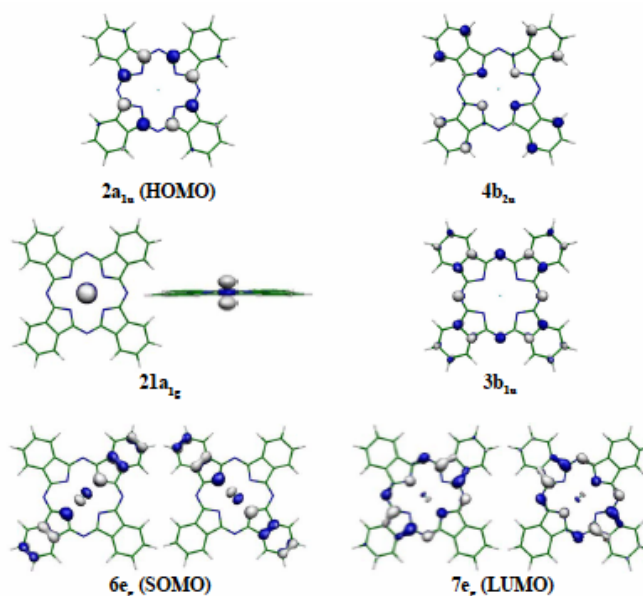


Figure 2. Several molecular orbitals near the HOMO and LUMO of FePc. The orbital symmetries are labeled under the D_{4h} symmetry.

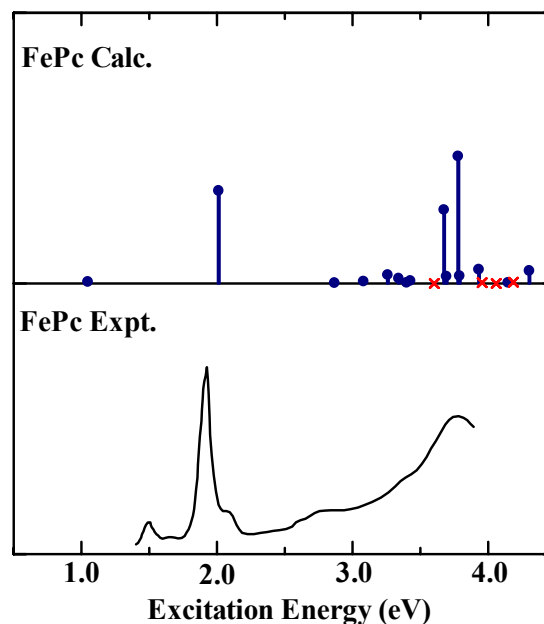


Figure 3. Excited state of FePc obtained by the TDDFT method. The circles and crosses show the symmetry allowed and forbidden states, respectively.