

## チタン-アニリンクラスターの幾何構造と電子構造

(JST-ERATO<sup>1</sup>, 慶大理工<sup>2</sup>)○岩佐豪<sup>1,2</sup>, 堀内一樹<sup>2</sup>, 敷島真也<sup>2</sup>, 野口裕司<sup>2</sup>, 長岡修平<sup>2</sup>, 中嶋敦<sup>1,2</sup>

**【序】** 一次元多層サンドイッチ構造をもつ有機金属クラスターは、異方性をそそえた一次元クラスター磁石や発光体への応用 [1]、あるいは水素吸蔵物質としての可能性が期待されている [2]。当研究室では、この有機金属クラスターを機能単位に用いた表面デザイン法の構築を目的として自己組織化単分子膜 (SAM) 表面へと担持するソフトランディング法を進展させてきた [3]。最近、水素吸蔵物質として応用する目的でチタン原子とアニリン 1 分子から成る有機金属クラスターが合成され、さらに SAM 表面への担持が実現された [4]。表面担持させることによってクラスターの機能性に基づく機能性表面を実現できることに加え、赤外吸収スペクトルを利用してその構造や配向を調べることも可能になる。さらに、ベンゼン環に官能基を導入することで、有機金属クラスターの拡張性を増すことができるものの、クラスター全体の対称性は大きく崩れて、構造や電子状態が複雑化することが予想される。そこで本研究では、このチタン-アニリン 1:1 クラスターの幾何・電子構造を密度汎関数理論に基づく理論計算を用いて調べ、官能基導入による構造や電子状態の変化をスピン状態を含めて検証した。

**【計算】** 中性状態のチタン-アニリンクラスター、 $\text{TiC}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  にスピン多重度  $2S+1=1, 3, 5$  それぞれを課して汎関数: B3LYP、基底関数: def2-TZVP による構造最適化と振動解析を、TURBOMOLE 6.1 を用いて行った。対称性は一重項、三重項、五重項状態各々について  $C_s, C_1, C_s$  であり、虚の振動数は見られなかった。

**【結果と考察】** 図 1 に各スピン状態での安定構造と全エネルギーを示す。紫、灰、青、白色球はそれぞれ Ti、C、N、H 原子を表す。全エネルギーを比較すると三重項状態が最安定であり、一重項、五重項状態はそれぞれ 0.54, 0.47 eV 高いエネルギーをもつ。また、幾何構造は異なるスピン状態間で大きく変化する。特に一重項状態ではアミノ基とチタン原子が相互作用して Ti-N 結合を作り、その結果としてアミノ基はベンゼン環の平面からチタン原子側へ約  $50^\circ$  変化する。三重項と五重項状態は似た構造をとり、どちらの場合もアニリンは平面構造をとるが、Ti-N 距離は五重項状態が  $0.18 \text{ \AA}$  長い。

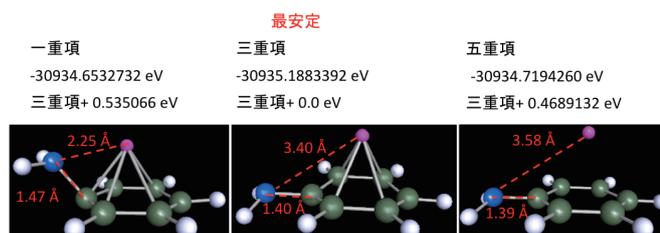


図 1 Ti-Aniline クラスターの最適化構造と全エネルギー

図 2 に HOMO-LUMO 付近の KS 軌道を示す。一重項状態の HOMO は二つの縮退した  $d\delta$  結合であるが、このうちチタン原子の  $d_{x^2-y^2}$  が関与する一方の KS 軌道はアミノ基側に傾いている。ここでベンゼン環を  $xy$  面内にとり、アミノ基の結合方向を  $x$  軸とした。三重項と五重項状態ではアニリンは平面構造をとり、チタンとアニリンの結合はチタン-ベンゼンサンドイッチクラスターに近い構造になる。三重項状態では二つの  $d\delta$  軌道の内、 $d_{x^2-y^2}$  から一電子抜けて SOMO になり、代わりに  $d_{z^2}$  に一電子入る。後者を S1 として、KS 軌道の様子を図 2 下に示した。五重項状態では

は結合性軌道は  $d_{xy}$  のみとなり、他はチタン原子の  $d$  軌道の成分が主になる。三重項状態に比べて五重項状態でチタン原子とアニリンの距離が伸びたのはチタン-アニリン結合性軌道から電子が抜けた結果であり、チタン原子単体としての性質が強くて高スピン状態になると考えられる。

図 3 に実験、並びに振動解析計算から求めた赤外吸収スペクトルと振動モードを示す。赤外吸収スペクトルは  $1700\sim 1400\text{ cm}^{-1}$  の範囲を示した。左上は赤外反射吸収分光法による実験のスペクトル [4]、上段中央が計算結果の重ね描きで、黒、赤、緑、青がそれぞれアニリン分子単体、一重項、三重項、五重項状態のチタン-アニリンクラスターのスペクトルである。右上がアニリン単体、中段は左から一重項、三重項、五重項のスペクトルで、実験のスペクトル（赤線）と重ね描きした。各ピークに対応する振動モードを下段に示した。

一重項状態は 2 つのピークを、三重項と五重項状態は 3 つのピークを示す。ピーク a ( $1650\text{ cm}^{-1}$  付近) はアミノ基の NH 変角振動であり、b~d の振動はベンゼン環の C-H 変角振動である。ピーク a に着目すると、一重項状態では他に比べてピーク位置が  $30\text{ cm}^{-1}$  程度低波数側へシフトし、またそのピーク強度は他の結果より小さい。これは、一重項状態では Ti-N 間の相互作用が強いためと考えられる。事実、一重項状態の HOMO-1 はチタン原子の  $d_{xz}$  軌道と窒素原子の  $p_z$  軌道間の結合性軌道である。また、KS 軌道の占有数に基づいたポピュレーション解析 [5] から Ti-N 間の共有電子数を求めると、およそ 0.1 であった。この共有電子数は三重項並びに五重項状態では 0.01 程度と一桁小さく、一重項状態での強い Ti-N 相互作用を示唆している。理論予測した赤外スペクトルと実験とを比較すると、実験との対応は一重項と三重項状態が良い。以上の結果に加え、ピーク強度変化の解析を進め、合わせて当日報告する。

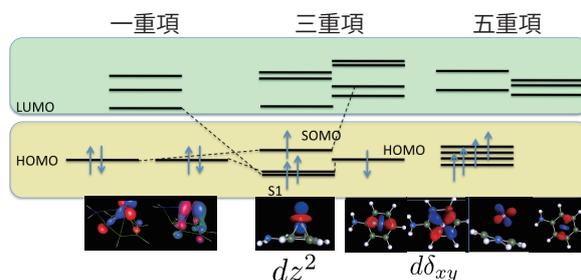


図 2 Ti-Aniline クラスターの電子構造

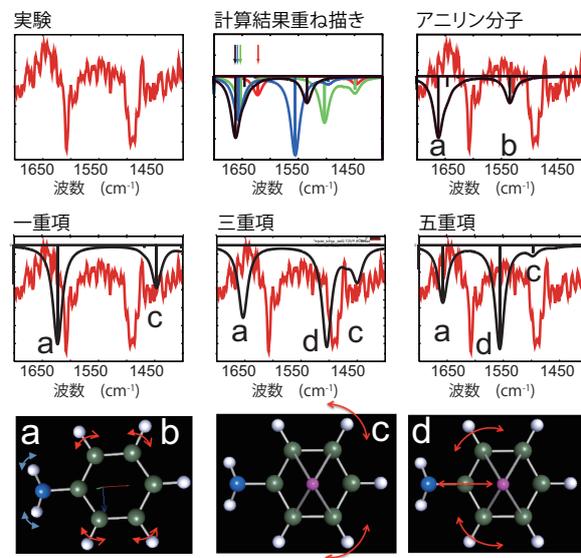


図 3 Aniline、Ti-Aniline クラスターの赤外吸収スペクトルと振動モード

- [1] A. Nakajima and K. Kaya, J. Phys. Chem. A **104**, 176 (2000).
- [2] B Kiran, A. K. Kandalam, and P. Jena, J. Chem. Phys. **124**, 224703 (2006).
- [3] S. Nagaoka, K. Ikemoto, T. Matsumoto, M. Mitsui, and A. Nakajima, J. Phys. Chem. C **112**, 6891 (2008).
- [4] 堀内一樹他、第 4 回分子科学討論会 2010 (大阪) 2P071.
- [5] C. Ehrhardt and R. Ahlrichs, Theor. Chim. Acta, **68**, 231 (1985).