

4P-111

SnPc, PbPc 及び Sn(Pc)₂ の電子構造と励起エネルギーに関する理論的研究

(山口大院理工¹, 熊本大院自然², 横浜市大院生命ナノ³)
隅本倫徳¹, 本多輝行², 川島雪生³, 堀憲次¹, 藤本齊²

Theoretical investigation on the electronic structures and excitation energies of MPc and M(Pc)₂ (M = Sn and Pb)

(Yamaguchi Univ.¹, Kumamoto Univ.², Yokohama City Univ.³)
Michinori Sumimoto¹, Teruyuki Honda², Yukio Kawashima³, Kenji Hori¹, Hitoshi Fujimoto²

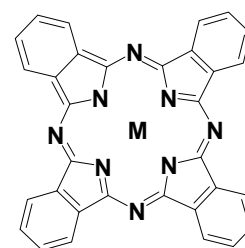
【序】

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 1)。しかしながら、Pc 環の中心に入りきらないようなイオン半径の大きい Pb や Sn が配位した場合、バトミントンの羽根のようなシャトルロック型構造になることが知られている (Scheme 2)。SnPc 及び PbPc では、分子構造が似ているにもかかわらず吸収スペクトルに違いが見られる。このような物性の違いについて、詳細な理由は解明されていない。

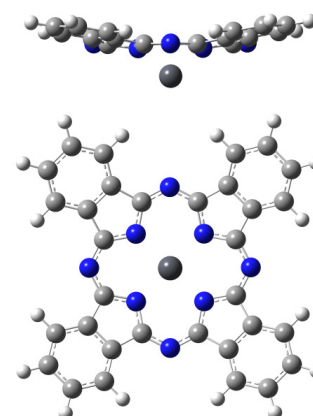
本研究では、MPc と M(Pc)₂ (M = Sn, Pb) の分子構造、電子構造および励起状態、また SnPc の結晶構造をモデル化した二量体から結晶構造の物性について詳細な理論的解釈を与えることを目的とした。

【計算方法】

計算は Gaussian 03 及び 09 プログラムを使用した。構造最適化、及びエネルギー計算には DFT 法、励起エネルギー計算には Time-dependent DFT (TDDFT) 法を用いて計算した。TDDFT 法では、M06、B3LYP、BPW91、BHandHLYP の汎関数を用いた。二量体の構造最適化及び励起エネルギー計算には、過去の研究^{1,2} で良好な結果が得られた M06 汎関数を使用した。構造最適化及び励起エネルギー計算には、Sn 及び Pb に LanL2DZ(d,p)、C, N, H に 6-311G(d)の基底関数を用いた。



Scheme 1.



Scheme 2.

【結果と考察】

SnPc の構造最適化を行ったところ、 C_{4v} 対称構造が得られた。イオン半径の大きな原子がフタロシアニン環の中心に配位した場合、環内に入ることができずシャトルロック型構造を取る。また、イオン半径が大きくなれば、フタロシアニン環からのとび出し方も大きくなる。これらの構造は以前に報告された X 線結晶構造解析の結果とほぼ一致していた。得られた最適構造を用いて、励起エネルギー計算を行った。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 1 に示す。SnPc は、1.7 eV 付近の吸収帯 (Q バンド) が幅広くなっている以外は通常の D_{4h} 対称構造を持った金属フタロシアニンと同様な吸収スペクトルを示す。TDDFT 法を用いて得られた励起エネルギーは、

実測したスペクトルと良く一致している。³ 次に X 線結晶構造を参考にし、結晶構造中の二分子を取り出したような二量体構造の構造最適化を行った。SnPc の結晶構造には、飛び出した金属同士が内側を向くものと外側を向くものの二種類が考えられる。得られた最適化構造を Figure 2 に示した。それぞれ C_{2h} 対称構造を持つこれらの二量体構造は、X 線結晶構造解析の結果と非常に似通った構造であった。得られた二量体構造を用いて、励起エネルギー計算を行った。これらの詳細な解析については当日の発表で報告する。

【文献】

- (1) M. Sumimoto, Y. Kawashima, D. Yokogawa, K. Hori, H. Fujimoto, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 3062.
- (2) M. Sumimoto, Y. Kawashima, D. Yokogawa, K. Hori, H. Fujimoto, *Int. J. Quantum Chem.*, DOI:10.1002/qua.24072.
- (3) M. Sumimoto, T. Honda, Y. Kawashima, K. Hori, H. Fujimoto, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7141.

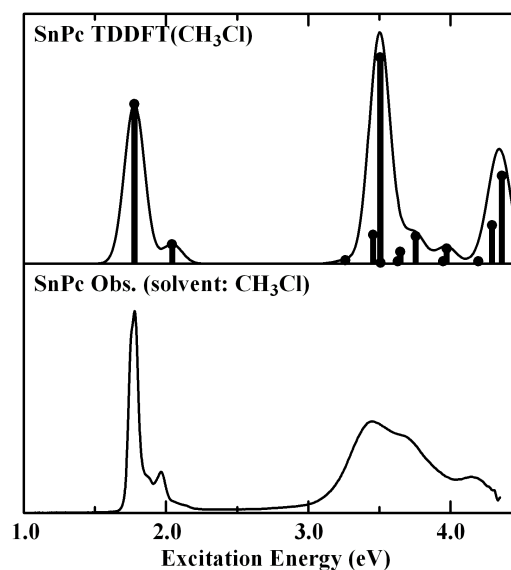


Figure 1. Excited states of SnPc obtained by the TDDFT method.

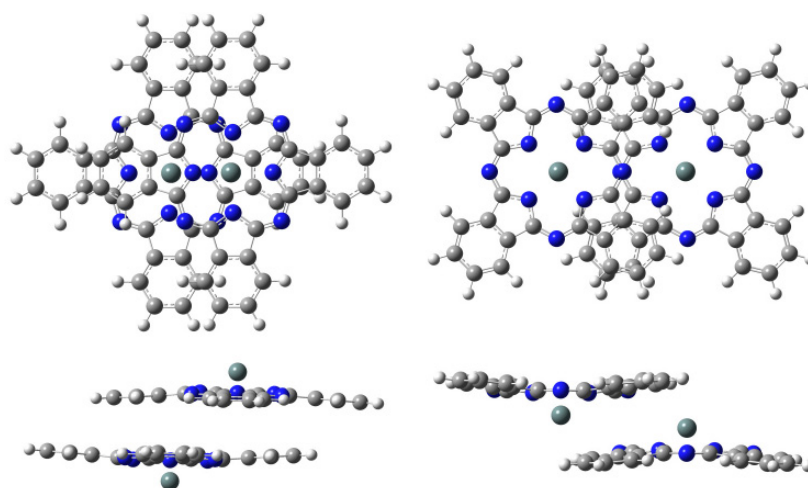


Figure 2. Optimized geometries of two type SnPc dimers.

Figure 2 に示した。それぞれ C_{2h} 対称構造を持つこれらの二量体構造は、X 線結晶構造解析の結果と非常に似通った構造であった。得られた二量体構造を用いて、励起エネルギー計算を行った。これらの詳細な解析については当日の発表で報告する。