

2P118

## Ti(Pc)<sub>2</sub> および Ti(Pc)<sub>2</sub><sup>+</sup>の分子構造と電子構造に関する理論的研究

(山口大院理工<sup>1</sup>, 理研 AICS<sup>2</sup>, 熊本大院自然<sup>3</sup>)

○隅本倫徳<sup>1</sup>, 川島雪生<sup>2</sup>, 堀憲次<sup>1</sup>, 藤本齊<sup>3</sup>

### Theoretical investigation on the molecular and electronic structures of Ti(Pc)<sub>2</sub> and Ti(Pc)<sub>2</sub><sup>+</sup>

(Yamaguchi Univ.<sup>1</sup>, RIKEN AICS<sup>2</sup>, Kumamoto Univ.<sup>3</sup>)

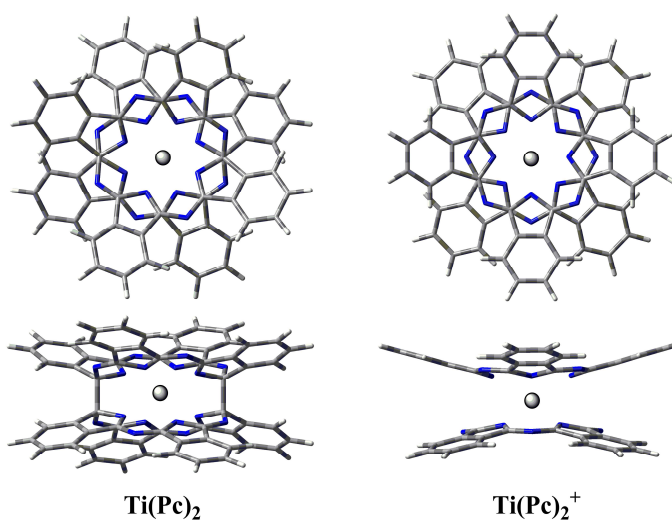
○Michinori Sumimoto<sup>1</sup>, Yukio Kawashima<sup>2</sup>, Kenji Hori<sup>1</sup>, Hitoshi Fujimoto<sup>3</sup>

#### 【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*<sub>4h</sub>の分子対称性を持っている。

二つの Pc 環の中心に四価のチタン(Ti)が配位したチタンビスフタロシアニン(Ti(Pc)<sub>2</sub>)は、Pc 環の間に C-C σ結合を形成した特異的な *D*<sub>2</sub> 対称構造を持つ。一方、酸化された Ti(Pc)<sub>2</sub><sup>+</sup> は、通常ビスフタロシアニン構造と同様の *D*<sub>4d</sub> 対称構造を形成する (Scheme 1)。このように、酸化数が 0 → +1 へと変化すると、結合力の強いはずの二つの C-C σ結合は切断される。

本研究では、Ti(Pc)<sub>2</sub> および Ti(Pc)<sub>2</sub><sup>+</sup>の分子構造および電子構造について詳細な理論的解釈を与えることを目的とした。



Scheme 1.

#### 【計算方法】

計算は Gaussian09 プログラムを使用した。最適化構造および相対エネルギーの算出には DFT 法を用いた。18 種類の汎関数 (B3LYP, B3PW91, B3P86, PBE1PBE, BHandHLYP, BPW91, BP86, M06, M06-2x, M06-HF, M06L, LC-BPW91, LC- $\omega$ PBE, CAM-B3LYP, B97D,  $\omega$ B97,  $\omega$ B97X, および  $\omega$ B97XD) を使用し、計算手法を評価した。Ti の内殻電子を有効内殻ポテンシャル (ECP) で置

き換え、原子価軌道には LanL2DZ 基底関数を使用した。また、C, N, H には 6-311G(d)の基底関数を用いた。

### 【結果と考察】

Ti(Pc)<sub>2</sub> および Ti(Pc)<sub>2</sub><sup>+</sup> に関して、18 種類の汎関数により D<sub>2</sub> および D<sub>4d</sub> 対称構造の構造最適化を行い、本研究条件で用いるのに最適な計算手法を評価した。得られた結果の一部を Table 1 に示した。

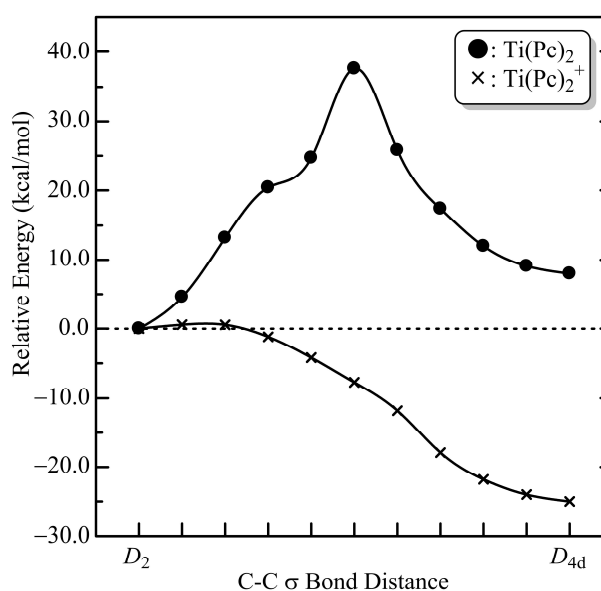
Ti(Pc)<sub>2</sub> が D<sub>2</sub> 対称を持ち、Ti(Pc)<sub>2</sub><sup>+</sup> が D<sub>4d</sub> 対称構造を持つという実験結果と一致する計算結果が得られる汎関数は、B3PW91, PBE1PBE, M06, ωB97, LC-BPW91 であった。これらの中から、実測された構造パラメータを非常によく再現している PBE1PBE の最適化構造を本研究で使用することとした。

D<sub>2</sub> 対称構造で形成されている C-C σ 結合距離によるポテンシャルエネルギー曲線 (PEC) を Figure

1 に示した。Ti(Pc)<sub>2</sub> では、D<sub>2</sub> 対称が D<sub>4d</sub> より 8.0 kcal/mol 安定であった。D<sub>2</sub> から D<sub>4d</sub> へ構造変化する場合、活性化エネルギーは 37.6 kcal/mol と計算された。これらの結果から、Ti(Pc)<sub>2</sub> では条件や環境によって、D<sub>4d</sub> 対称構造も生成する可能性があることを示唆している。一方、Ti(Pc)<sub>2</sub><sup>+</sup> は、D<sub>4d</sub> 対称が D<sub>2</sub> より 25.0 kcal/mol 安定であると計算された。また、PEC より二つの構造間にエネルギー障壁が見られないことから酸化された Ti(Pc)<sub>2</sub><sup>+</sup> は D<sub>4d</sub> 対称構造のみが存在すると考えられる。汎関数における計算手法の詳細な評価、軌道エネルギーおよび分子軌道などの解析については当日の発表で報告する。

**Table 1.** Relative energy differences (kcal/mol) between optimized geometries under D<sub>2</sub> and D<sub>4d</sub> symmetries for Ti(Pc)<sub>2</sub> and Ti(Pc)<sub>2</sub><sup>+</sup>. The number of imaginary frequency is in parentheses.

Functional	Ti(Pc) <sub>2</sub>		Ti(Pc) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
	D <sub>4d</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>4d</sub>	D <sub>2</sub>
B3LYP	- (0)	4.0 (0)	- (0)	34.0 (1)
B3PW91	- (0)	-2.0 (0)	- (0)	28.1 (1)
PBE1PBE	- (0)	-8.0 (0)	- (0)	25.0 (1)
BHandHLYP	- (0)	-27.3 (0)	- (2)	22.3 (1)
BPW91	- (0)	14.1 (0)	- (0)	33.3 (1)
M06	- (0)	-6.5 (0)	- (0)	-0.2 (0)
LC-BPW91	- (2)	-74.3 (0)	- (0)	-9.2 (1)
B97D	- (0)	23.2 (0)	- (0)	0.0 (0)
ωB97	- (2)	-57.4 (0)	- (0)	2.9 (1)
ωB97X	- (2)	-46.5 (0)	- (2)	8.4 (2)
ωB97XD	- (0)	-28.6 (0)	- (2)	17.7 (1)



**Figure 1.** Potential energy curves for Ti(Pc)<sub>2</sub> and Ti(Pc)<sub>2</sub><sup>+</sup>.