

1P108

MPc₂ および MPc₂⁺ (M = Ti, Nb) の分子物性に関する理論的研究

(山口大院理工¹, 熊本大院自然², 理研 AICS³)

○隅本倫徳¹, 濱本信次², 川島雪生³, 堀憲次¹, 藤本齊²

Theoretical investigation on molecular properties of MPc₂ and MPc₂⁺ (M = Ti, Nb)

(Yamaguchi Univ.¹, Kumamoto Univ.², RIKEN AICS³)

○Michinori Sumimoto¹, Nobutsugu Hamamoto², 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。

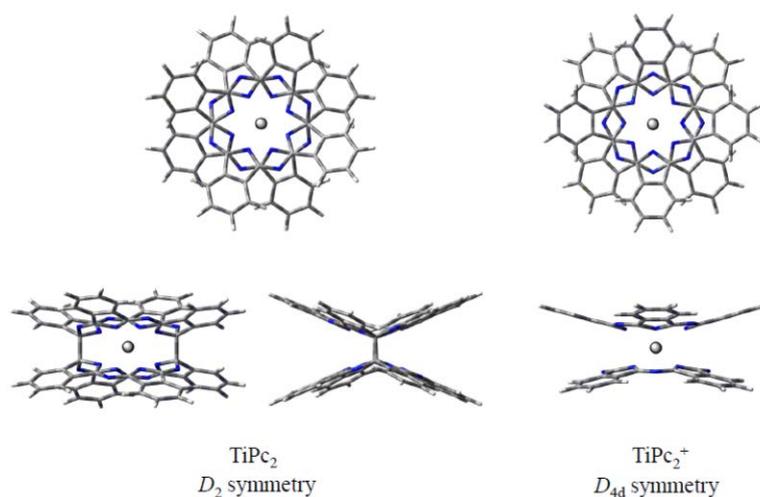
二つの Pc 環の中心に四価のチタン (Ti) や五価のニオブが配位したチタンビスフタロシアニン

(TiPc₂) およびニオブビスフタロシアニン (NbPc₂) は、Pc 環の間に C-C σ 結合を形成した特異的な D₂ 対称構造を持つ。一方、酸化された TiPc₂⁺ は、通常の見本構造と同様の D_{4d} 対称構造を形成する (Scheme 1)。また、閉殻系の TiPc₂ と開殻系の NbPc₂ では、電子構造は異なるが励起エネルギー等の物性特性の違いは明らかでない。

本研究では、TiPc₂, Ti(Pc)₂⁺, NbPc₂ および NbPc₂⁺ 分子構造および電子構造を含めた分子物性に関して理論的解釈を与えることを目的とした。

【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。Ti および Nb 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



Scheme 1.

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。18 種類の汎関数 (B3LYP, B3PW91, B3P86, PBE1PBE, BHandHLYP, BPW91, BP86, M06, M06-2x, M06-HF, M06L, LC-BPW91, LC- ω PBE, CAM-B3LYP, B97D, ω B97, ω B97X, および ω B97XD) を用いて計算¹⁾し、もっとも実測値の傾向と似通った結果を示した PBE1PBE 汎関数を計算に使用した。

【結果と考察】

TiPc₂ および TiPc₂⁺ に関して、D₂ 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。TiPc₂ では、D₂ 対称が D_{4d} より 8.0 kcal/mol 安定であった。D₂ から D_{4d} へ構造変化する場合、37.6 kcal/mol のエネルギー障壁が確認された。この分子に関して励起状態構造を計算すると、D₂ 対称より D_{4d} 対称構造の方が 32.9 kcal/mol 安定であることがわかった。これらの結果から、TiPc₂ では条件や環境によって、D_{4d} 対称構造も生成する可能性があると考えられる。酸化した TiPc₂⁺ では、D_{4d} 対称が D₂ 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 TiPc₂⁺ は D_{4d} 対称構造のみが存在すると考えられる。

TiPc₂ の D₂ および D_{4d} 対称構造と TiPc₂⁺ の D_{4d} 対称構造に関して、計算された励起エネルギーを Figure 2 に示した。TiPc₂ の D₂ 対称構造の実験スペクトルでは、通常の金属フタロシアニンに見られるような 2.0 eV 付近の Q バンドは見られず、2.5~4.5 eV に穏やかな吸収帯のみが観測された。計算スペクトルではこの吸収帯を非常に良く再現することが出来ている。実在しない TiPc₂ の D_{4d} 対称構造の計算スペクトルは、D₂ 対称構造のそれと全く異なるスペクトルになることが予測された。また、通常の MPc₂ で見られる吸収帯とほぼ同じスペクトルを示すことがわかった。TiPc₂⁺ の D_{4d} 対称構造では、TiPc₂ の D₂ および D_{4d} 対称構造のスペクトルよりさらに複雑なスペクトルを示す。吸収帯の帰属、軌道エネルギーおよび分子軌道などの解析および NbPc₂ については当日の発表で報告する。

【参考文献】

1) M. Sumimoto, Y. Kawashima, K. Hori, H. Fujimoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 6478.

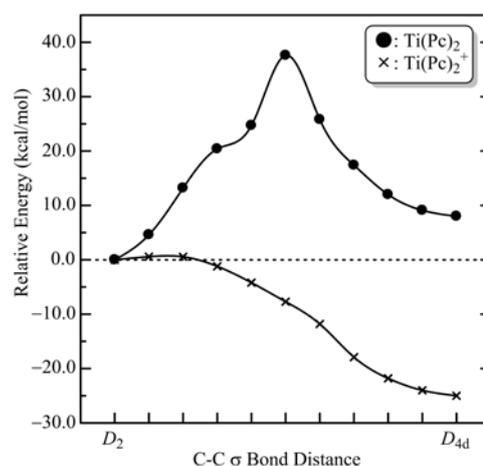


Figure 1. Potential energy curves for TiPc₂ and TiPc₂⁺.

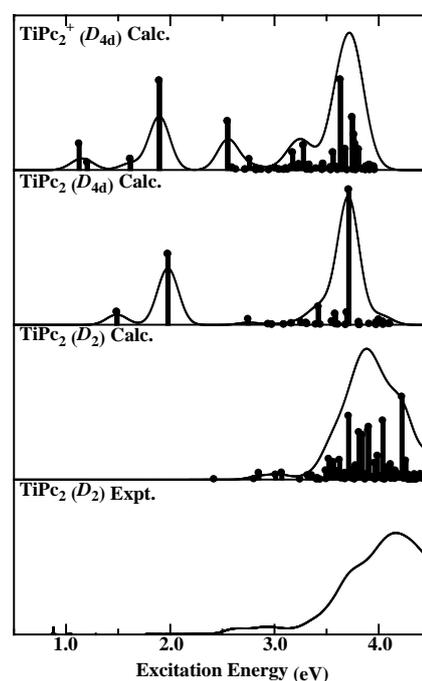


Figure 2. Excitation energies for TiPc₂ and TiPc₂⁺.