

2P134

## シャトルcock型フタロシアニンの結晶多形と電子物性のモデル構造による理論的研究

(<sup>1</sup>熊本大院自然、<sup>2</sup>山口大院創成)

○濱本 信次<sup>1</sup>, 藺田 浩光<sup>1</sup>, 隅本 倫徳<sup>2</sup>, 堀 憲次<sup>2</sup>, 藤本 齊<sup>1</sup>

### Theoretical study on crystal polymorphisms and electronic structures of shuttlecock-type phthalocyanine using model structures

(<sup>1</sup>Kumamoto Univ., <sup>2</sup>Yamaguchi Univ.)○Nobutsugu Hamamoto<sup>1</sup>, Hiromitsu Sonoda<sup>1</sup>, Michinori Sumimoto<sup>2</sup>, Kenji Hori<sup>2</sup>, Hitoshi Fujimoto<sup>1</sup>

#### 【緒言】

フタロシアニン( $\text{Pc}=\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8^{2-}$ )は、 $18\pi$  電子系の大環状  $\pi$  共役系を有する配位子であり、多くの金属と一般に  $D_{4h}$  対称性を有した平面構造の金属フタロシアニン (MPc) を形成する。さらに、中心金属を変えることにより様々な性質を有することが知られている。本研究で着目している鉛(II)フタロシアニン(PbPc)及びスズ(II)フタ

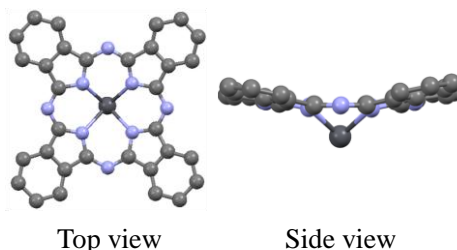


Fig. 1 Molecular geometry of PbPc .

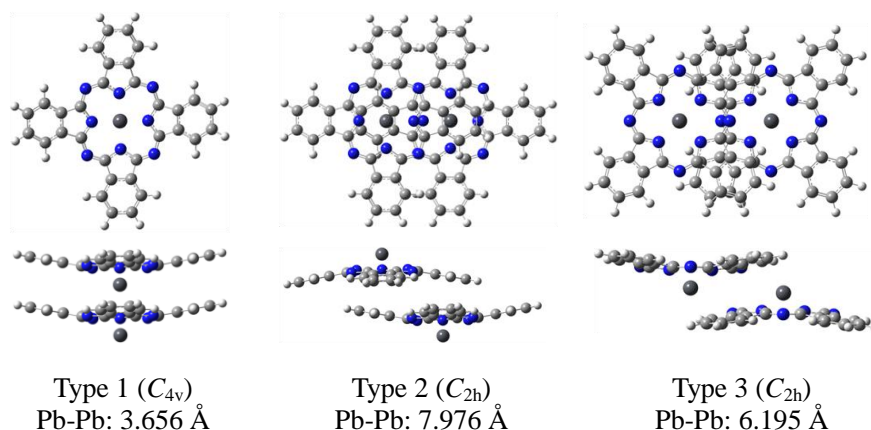
ロシアニン(SnPc)は、Fig. 1 に示すように中心金属が Pc 環平面から飛び出し、対称性  $C_{4v}$  のシャトルcock型構造をとることが報告されている[1]。MPc は結晶多形を示し、本研究の2つの化合物では、SnPc は  $P\bar{1}$  の三斜晶系のみが[2]、PbPc は  $P2_1/b$  の単斜晶系と  $P\bar{1}$  の三斜晶系の2種類の結晶系[1, 3]が報告されている。Sn と Pb は同族元素であり、SnPc と PbPc は同様の分子構造をとるにも関わらず、PbPc には単斜晶系があり、SnPc にはその報告がないことは興味深い。最近、我々は SnPc 単斜晶系結晶中の分子配列を基に抽出した二量体及び三量体に密度汎関数理論(DFT)法を適用し、SnPc 結晶の電子構造について精査することに成功した[4]。本研究では、PbPc においても同様の手法を用い、2種類の結晶構造における電子構造について精査し、結晶構造の有無の原因について考察した。

#### 【実験】

計算には Gaussian09 プログラムを使用し、構造最適化及び振動計算には DFT 計算を用い、励起状態の計算に時間依存 DFT(TD-DFT)法を適用した。2 量体モデル MPc の計算を行う際の汎関数について検討を行った報告がなされており[5]、本研究ではその結果から推奨されている M06 汎関数を用いることとした。中心金属である Sn 及び Pb の価電子には LANL2DZ(d,p) 基底関数を用い、内殻電子は有効内殻ポテンシャル(ECP)で置き換えた。また、Pc 環の C, N, H 原子にはそれぞれ 6-311G(d)基底関数を用いた。

#### 【結果と考察】

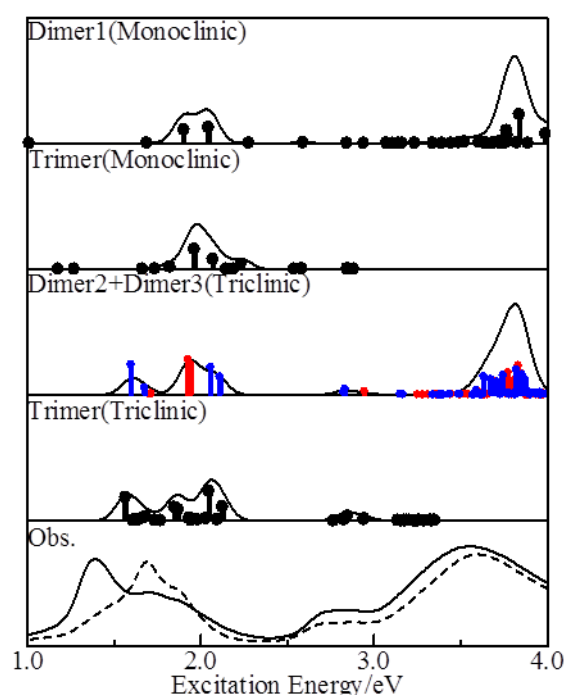
PbPc の2種類の結晶構造から二量体モデルが3種類(**Fig. 2**)、三量体モデルが2種類考えられる。これらのモデル構造について、各 PbPc 分子は最適化した単量体の構造に固定し、PbPc 間の距離について構造最適化を試みた結果、結晶内での PbPc



**Fig. 2** Optimized geometries of the model dimers of PbPc. The symmetries of these geometries are shown in parentheses.

間の実測値に比較的近い構造で収束させることが出来た。単斜晶系における三量体モデルのギブス自由エネルギーを計算すると、PbPc の場合、単量体の自由エネルギーの合計より  $15.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  と大きな安定化が見られた。対して SnPc の場合、 $0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  だけ低くなるのみであり、PbPc より安定化が小さい結果となった。これは SnPc において単斜晶系の報告がなされていない実験結果と一致する。この原因としては、SnPc の構造は皿形に近い Pc 環の反りの小さい構造であることなどが考えられる。

得られた PbPc 二量体及び三量体モデル構造を用いて、TDDFT 法で得られた励起エネルギー及び実測した紫外可視吸収スペクトルを **Fig. 3** に示す。単斜晶系 PbPc 蒸着膜は、アニールすることで三斜晶系に変化することが報告されており[6]、そのスペクトルと三斜晶系の二量体および三量



**Fig. 3** Excited states of the PbPc model dimers and trimers obtained by the TD-M06 calculations. The experimental absorption spectra for the thin films before and after annealing are shown in the bottom panel by broken and solid curves, respectively.

体モデルを用いた紫外可視吸収スペクトルのシミュレート結果は良い一致を示した。その他のスペクトルに関する議論や帰属などについては、当日の発表で詳細に報告する。

#### 【参考文献】

1. Y. Iyechika *et al.*, *Acta Cryst.* **1982**, B38, 766.
2. R. Kubiak *et al.*, *J. Alloys Compd.* 1992, **189**, 107.
3. K. Ueki, *Acta Cryst.* **1973**, B29, 2290.
4. M. Sumimoto *et al.*, *RSC Adv.* **2012**, 2, 12798.
5. M. Sumimoto *et al.*, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 3062.
6. A. Miyamoto *et al.*, *Thin Solid Films* **1995**, 256, 64.