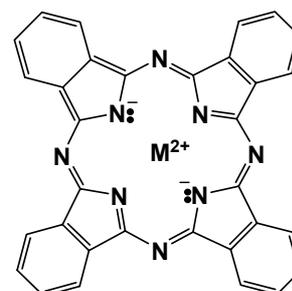


【緒言】

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)。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。

PbPc および SnPc では、分子構造が近いにもかかわらず吸収スペクトルに違いが見られる。しかしながら、その詳細な理由については解明されていない。そこで本研究では、PbPc および SnPc の分子構造、電子構造および励起状態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

【計算方法】

計算は Gaussian 98 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 法を用いて計算した。DFT 法においては、交換相関項を B3LYP 関数で近似した。構造最適化計算には、Pb, Sn に LanL2DZ、C, N, H に 3-21G の基底関数を用いた。なお、Pb, Sn には d-分極関数を加えた。励起エネルギーを求める際には、C, N, H には Huzinaga-Dunning の D95 の基底関数を使用し、C, N には d-分極関数を加えた。Pb, Sn には構造最適化計算を同じ基底関数を用いた。

【結果と考察】

PbPc、SnPc の構造最適化を行ったところ、Figure 1 に示すような 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

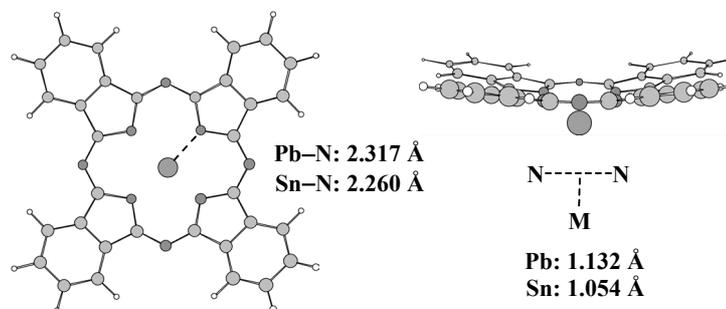


Figure 1. DFT-optimized structures of PbPc and SnPc.

れた X 線結晶構造解析の結果とほぼ一致していた¹⁻³⁾。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 2** 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。しかし、PbPc では、2.6 eV 付近にブロードな吸収帯の存在が確認でき、通常の金属フタロシアニンや SnPc とは異なった吸収帯を持っていると考えられる。

TDDFT 法を用いて得られた励起エネルギーは、PbPc の 2.6 eV 付近に現れるブロードな吸収帯を含めて実測したスペクトルと良く一致している。

PbPc および SnPc の吸収スペクトルの相異について考察する。両者の 3.0~4.0 eV 付近に見られる吸収帯に関する励起状態は、ほぼ同じ性格の遷移から生じており、それぞれのエネルギーもほぼ等しい。PbPc の 1E 励起状態と SnPc の 2E 励起状態が同じ性格の一電子励起からなり、スペクトルの Q バンドはこの励起状態への遷移と帰属できる。PbPc で見られる 2.6 eV 付近のブロードな吸収帯は、2E 励起状態に当たり、主な一電子励起の成分は HOMO-1→LUMO である。これは、以前我々が報告した MgPc の $3E_u$ 状態に相当する。MgPc の $3E_u$ 状態のエネルギーは 3.58 eV であり、PbPc では MgPc より 0.9 eV も低エネルギー側にシフトしている。1E 励起状態が、同じ HOMO-1→LUMO 励起を持つことがわかった。この SnPc の 1E 状態のエネルギーは 1.74 eV であり、PbPc のときよりさらに低エネルギーシフトしている。実際の吸収スペクトルでは、SnPc の Q バンドは PbPc の Q バンドに比べてブロードになっており、この 1E 励起状態と 2E 励起状態が重なって測定されていると考えられる。PbPc と SnPc のエネルギーシフトする吸収帯に大きく関与している HOMO-1 の軌道は、Pb および Sn の s 軌道の寄与があり、両者でその寄与の大きさに違いが見られた。この金属の s 軌道とフタロシアニン環の π 軌道の混成は、フタロシアニン環が折れ曲がったことにより可能となる。この混成のため軌道エネルギーが変化し、励起状態のエネルギーも変化する。詳細な解析は当日報告する。

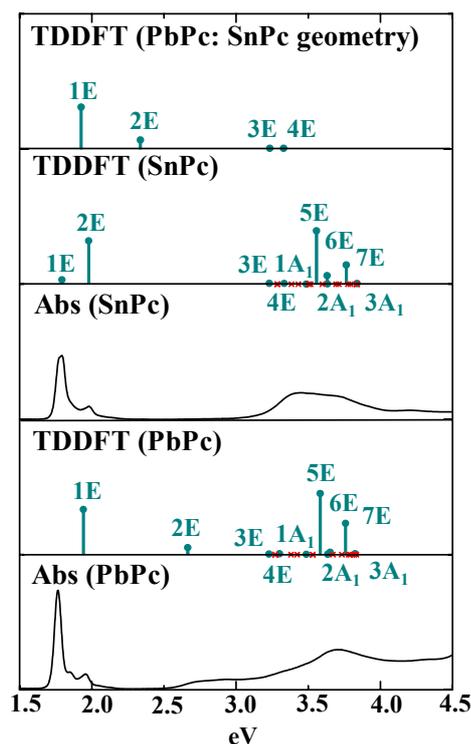


Figure 2. Excited states of PbPc, SnPc and PbPc(Sn) obtained by the TDDFT method.

【参考文献】

- 1) K. Ueki, *Acta. Crystallogr. Sect. B*: **29**, 2290 (1973).
- 2) Y. Iyechika, K. Yakushi, I. Ikemoto, H. Kuroda, *Acta. Crystallogr. Sect. B*: **38**, 766 (1982).
- 3) R. Kubiak, J. Janczak, *J. Alloys Compd.*, **189**, 107 (1992).