

# 3P078 オルトキノイド構造を持つ Ru 錯体の電子状態についての理論研究：プロトン-電子連動系の構築を目指して

(九大院・総理工<sup>1</sup>, アイオワ州立大学<sup>2</sup>, 東京理科大<sup>3</sup>)

○副島英子<sup>1</sup>, 塚本晋也<sup>1</sup>, 森 寛敏<sup>2</sup>, 田所 誠<sup>3</sup>, 三好永作<sup>1</sup>

## 【はじめに】

未来の記録デバイス用に研究されているスイッチ分子の多くは、分子の電子状態変化を UV 光吸収により検出することで情報の読み出しを行う。しかし、UV 光は、しばしば副反応を誘起して記録情報を破壊する。そこで、近年、電子移動とプロトン移動をカップルさせた系（プロトン-電子相互作用系）を構築し、電子状態変化を NH（又は OH）伸縮振動数の変化として IR 光により検出する試みがなされている。しかしながら、実際に IR 光による情報読み出しが可能なプロトン-電子相互作用系の合成は達成されていない。その理由は、どんな分子を使用すればプロトン-電子相互作用系が設計できるかについて、明確な指針が無かったからである。

本研究の目的は、プロトン-電子相互作用系の構築に必要な条件を、理論・実験の両面から導き出すことである。我々は、UV 光照射により光酸化還元反応を生じるオルトキノイド構造を持つ配位子、ベンゾキノン(BQ)（一電子還元体：セミキノン(SQ)）、二電子還元体カテコール(Cat)と、金属錯体を水素結合により連結する配位子、2,2'-バイミダゾールに着目した。これら二つの配位子のもつ機能を上手く組み合わせることで、情報の非破壊読み出しが可能な新規分子メモリ構築の可能性を、*ab initio* 分子軌道法・密度汎関数法を用いた理論的な立場から探った。図 1 に分子メモリーの達成を目指し、我々が最初に設計した錯体を示す。図の錯体は、UV 光誘起酸化還元反応により、中心金属 Co の電子状態を変化させることができると考えられるため、その電子状態変化に連動して 2,2'-バイミダゾール配位子(HBim)部位の水素結合ポテンシャルが変化しdrastic な IR スペクトルパターンの変化が起こる。従って、IR 光を分子メモリーのプローブ光とすれば、UV-Vis プローブによる情報の破壊現象を回避することが可能である[1~3]。しかし、この錯体は o-ベンゾ

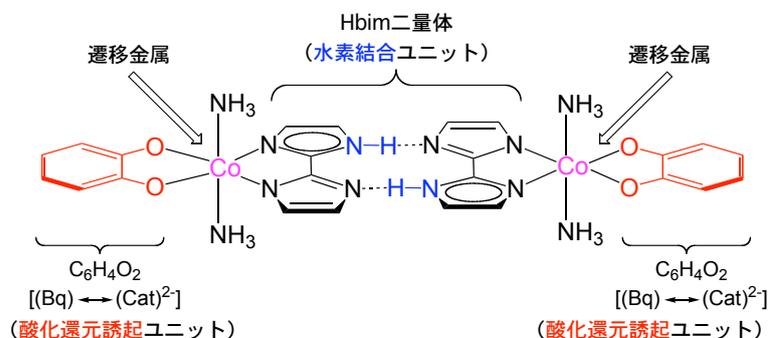


図 1 最初に報告したプロトン-連動系モデル錯体  
(配位子が三種類あるため大量合成が困難.)

キノン・2,2'-バイミダゾール・アンモニア，三種類の配位子を含む混合配位子錯体であり，大量合成に困難である．最近，田所等によって，中心金属Ruに1つのBQと2つのHBimを配位した錯体（図2）が単位となる結晶が生成された．今回の研究ではこの図2の錯体の電子状態を詳しく調べ，非破壊読み出しが可能な新規分子メモリー構築の可能性を探ることを目的とした．

### 【計算方法】

まずはじめに，基底函数としてRuにはECP/LANL2DZを使い，その他の原子には6-31Gを使って図2の錯体とBQについている2つのt-ブチル基(t-Bu)を水素に置き換えた錯体についてDFT/B3LYPのレベルでGAUSSIAN03を使って構造最適化を行ない，電子構造の調査を行なった．

### 【結果と議論】

図2の錯体  $\text{Ru}[\text{BQ}(\text{t-Bu})_2](\text{HBim})_2$  と2つのt-Buを水素に置き換えた錯体

$\text{Ru}(\text{BQ})(\text{HBim})_2$  について，それぞれ，1重項，

3重項，5重項状態の計算を行なった．その結果を表1に纏めておく．どちらの錯体でも3重項状態が基底状態であった．しかし，これらと非常に接近して1重項状態があり，特に田所等が作成した  $\text{Ru}[\text{BQ}(\text{t-Bu})_2](\text{HBim})_2$  では1 kcal/mol だけ高いところにある．このことは，この錯体で双安定状態を取り得ることを示唆している．これらの錯体の単量体，2量体の励起状態や振動準位の情報の詳細については当日発表する．

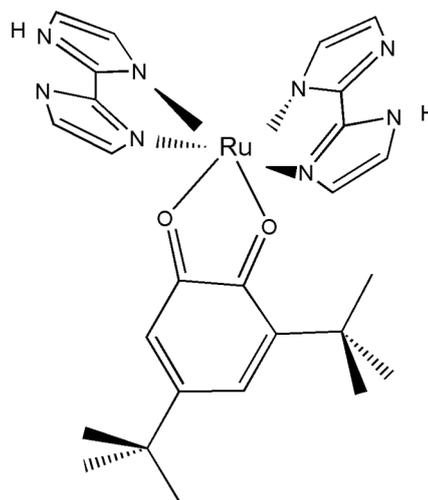


図2  $\text{Ru}[\text{BQ}(\text{t-Bu})_2](\text{HBim})_2$  の構造

表1.  $\text{Ru}(\text{BQ})(\text{HBim})_2$  および  $\text{Ru}[\text{BQ}(\text{t-Bu})_2](\text{HBim})_2$  の各スピン多重度の最低状態

多重項	$\text{Ru}(\text{BQ})(\text{HBim})_2$		$\text{Ru}[\text{BQ}(\text{t-Bu})_2](\text{HBim})_2$	
	全エネルギー	相対エネルギー	全エネルギー	相対エネルギー
1重項	-1376.3846 a.u.	5.44 kcal/mol	-1690.8250 a.u.	1.07 kcal/mol
3重項	-1376.3933	0.00	-1690.8267	0.00
5重項	-1376.3327	37.99	-1690.7682	36.72

### 【参考文献】

- [1] H. Mori and E. Miyoshi, *Chem. Lett.* **33**, 758-759 (2004).
- [2] H. Mori and E. Miyoshi, *J. Theoret. Comput. Chem.* **5**, 887-894 (2005).
- [3] H. Mori and E. Miyoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 1335-1340 (2007).