

平面型金属錯体の π -スタッキング効果による
電子移動および磁性の理論的評価

(阪大院理*・大阪大学極限量子科学研究センター**)

○中西康之* 伊藤正秀* 齋藤徹* 庄司光男* 北河康隆* 川上貴資*

奥村光隆* 山口兆** 笠井俊夫*

【序】 遍歴電子および磁性イオンによる局在スピンの共存する系，すなわち磁性伝導体に関する研究が近年盛んに報告されている。その中で DNA 中に金属を一次元上に配列させることに成功した系が既に報告されている [1]。DNA は 2 本のヌクレオチド間にグアニン，シトシン，アデニン，チミンと呼ばれる 4 種類の塩基が対をなし螺旋状に結合した高分子である。これらの塩基間は水素結合で結ばれており，かつ相補性がある。この水素結合の部位に金属を配位させることで塩基と金属をキレート効果により繋ぎ合わせることが出来る。報告されている系では銅(II)イオンを配位子としてヒドロキシピリドンと配位結合した平面型構造で、これがヌクレオチドと結合した構造になっている(図 1)。銅(II)イオンはスピンを持っているため配位させることで DNA 中に強磁性の発現が起こり，さらに DNA の π -スタッキング効果により電気伝導性が期待できる。そこで，今回は銅(II)イオンとヒドロキシピリドンが配位した系に関する電子状態および磁性等に関する種々の物性を理論的に評価したので報告する。

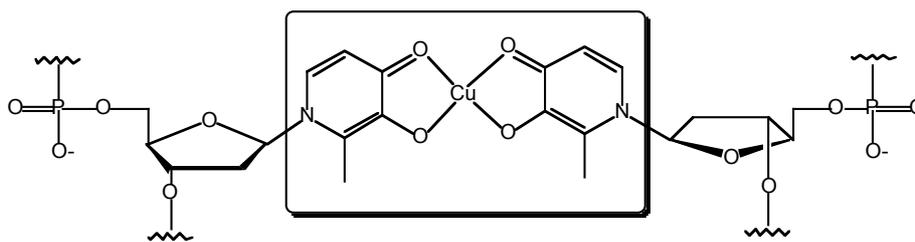


図 1 Square-planar complex with Cu^{+2}

【計算】

計算対象とした系は図 2 に示したように，銅-ヒドロキシピリドン錯体の 1 量体およびその 2 量体で計算を行った。計算手法は UB3LYP を用い，基底関数は銅に関しては midi+p を用いその他の原子に関しては 6-31+G* を用い構造最適化およびエネルギー計算等を行った。構造最適化は 1 量体のみを行い，その 1 量体の最適化構造の結果を用い 2 量体モデルを構築しエネルギー計算を行った。2 量体に関しては 2 量体の上下に位置する分子間距離およびその上

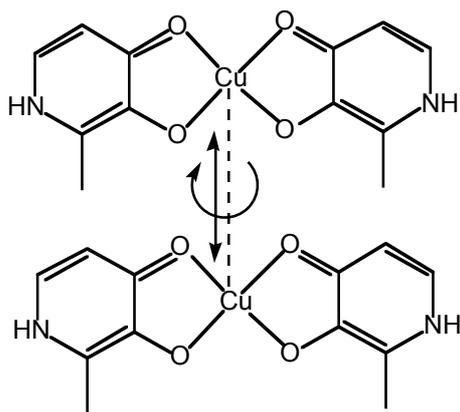


図 2 Square-planar complex with Cu^{+2} (dimer).

下の分子の結合の角度を変え、それによりどのように物性が変化するか調べた。

【結果】

1 量体に関する計算結果を図 3 に示した。図からも分かるように, SOMO は分子全体の p 軌道に分布し, 一方 LUMO は主に配位子の p 軌道に分布した形になっていることが分かる。このことから, SOMO から LUMO への遷移は π - π^* 遷移であることが示唆される。また, SOMO-LUMO 間のエネルギーギャップは 2.67eV であった。

一方, 2 量体の計算結果 (分子間距離= 3.7\AA , 角度 30 度) を図 4 に示した。1 量体の結果と同様に, SOMO は分子全体の p 軌道に分布し, 一方 LUMO は主に片方の配位子の p 軌道に局在した形になっていることが分かった。このことから, 2 量体においても SOMO から LUMO への遷移は π - π^* 遷移であることが示唆される。また, 2 量体での電子移動は π - π スタッキング効果による電子移動が起きる可能性があり, これらに関する詳細な結果ならびに有効交換積分値など磁性に関する結果については当日併せて報告する。

【参考文献】

[1] K. Tanaka, A. Tengeiji, T. Kato, N. Toyama, M. Shionoya, *Science*, **299**, 1121-1213 (2003)

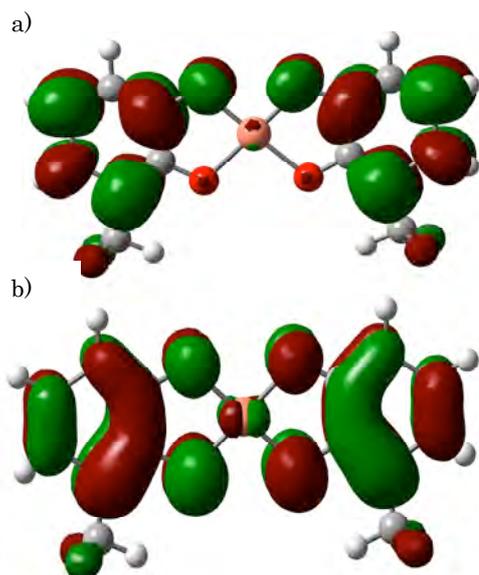


図 3 Frontier orbital of monomer. a) LUMO b) SOMO

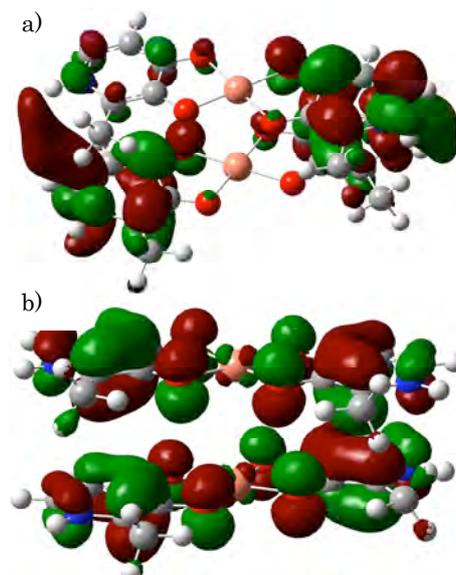


図 4 Frontier orbital of dimer. a) LUMO b) SOMO