

有効交換積分値および自然軌道解析を用いた Cu-Salen 金属錯体の磁性に関する理論的評価

(阪大院理*・大阪大学極限量子科学研究センター**)

○中西康之* 齋藤徹* 北河康隆* 川上貴資* 奥村光隆* 山口兆**

【序】 DNA の塩基間の π スタッキング効果による電気伝導やホール輸送に関する研究が実験、理論の双方で盛んに研究されている。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。これらの塩基対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ところが出来る。最近、塩基として Hydroxyprydone を用いた人工 DNA 中にスピンを有する Cu(II)イオンを1から5つ導入した系が報告され、ESR 測定からスピン量子数が $1/2$ から $5/2$ になることが報告されている[1]。これにより磁性と伝導性を兼ね備えた DNA の実現が期待できる。また、配位子として Salen を用い金属として Cu(II)および Mn(II)を用いた系も報告されている[2]。しかし、この系の磁性に関する報告は実験、理論の双方とも未だなされていない。そこで今回はこの系の磁性に関して有効交換積分値および自然軌道解析を用いて理論的に評価したので報告する。

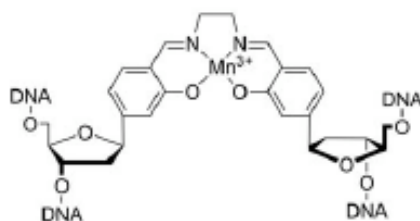


図1 Salen を用いた人工 DNA

【計算】

基底関数は金属に対しては `midi+pd`, それ以外の原子に対しては `6-31G*`を用いた。構造は Cu(II)-Salen 錯体の X 線構造[3]を用い、それを元に二量体モデルを構築しエネルギー計算を行った。二量体に関しては二量体の上下に位置する分子間距離およびその上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。尚、本対象系は B-DNA がどうかは明らかになっていないが、本報告ではそれが B-DNA であると仮定し、分子間距離が 3.375 \AA , 分子間角度が 36° の時を基底構造と

表1 Salen-Cu(II)二量体の分子間距離と J 値との相関

B3LYP Distance	High		Low		J_{ab} (cm ⁻¹)
	Energy	$\langle S^2 \rangle$	Energy	$\langle S^2 \rangle$	
3	-5035.92722253	2.0063	-5035.92722550	1.0064	-0.7
3.375	-5036.06572735	2.0062	-5036.06573139	1.0063	-0.9
4	-5036.12941566	2.0062	-5036.12941832	1.0063	-0.6
5	-5036.13858055	2.0062	-5036.13858117	1.0062	-0.1

表2 平面型 Salen-Cu(II)二量体の分子間距離と J 値との相関

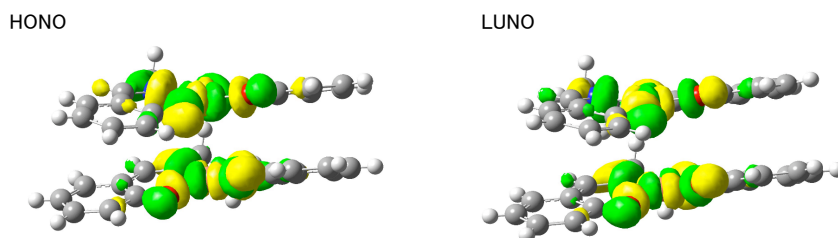
B3LYP Distance	High		Low		J_{ab} (cm ⁻¹)
	Energy	$\langle S^2 \rangle$	Energy	$\langle S^2 \rangle$	
3	-4881.31998146	2.006	-4881.32000090	1.0062	-4.3
3.375	-4881.34174735	2.006	-4881.34175742	1.0062	-2.2
4	-4881.34778912	2.006	-4881.34779305	1.0061	-0.9
5	-4881.34706453	2.0061	-4881.34706519	1.0061	-0.1

する。

【結果・考察】

分子間距離を 36° に固定し分子間距離を変えた時の UB3LYP を用いた結果を表 1 に示す。計算結果はいずれの系でも弱い反強磁性になった。基底構造で一番 J 値が小さくなり、この系では J 値と分子間距離の相関は見られない。Salen を用いたこの系は Hydroxyprydone と違い配位子間の二面角がおよそ 22° ずれており平面型錯体ではない。そこで、Salen のエチレンジアミン鎖を取り平面型にして J 値を算出したところ分子間距離が長くなるにつれて J 値が大きくなっており平面型錯体では距離依存性が見られる (表 2)。平面型と非平面型では距離が比較的短いところでは J 値が大きく異なる。以上のことから、配位子間の配置の仕方が J 値に影響をもたらすことが示唆される。

自然軌道解析の結果、HONO および LUNO の占有数は 1.0 に近く α 電子と β 電子間の相互作用はほとんどないことが分かった。自然軌道は HONO および LUNO との Cu(II)イオンと N および O 原子の σ 軌道に局在している (図 1)。汎関数と J 値との相関ならびに詳細な議論に関しては当日報告する。



【参考文献】 [1] K, Tanaka, A. Tengeiji, T. Kato, N. Toyama, M. Shionoya, *Science*, **299**, 1212 (2003) [2] Guido H. Clever, Thomas Carell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 250 (2007) [3] Guido H. Clever, Yvone Soltl, Heather Burks, Werner Spahl, Thomas Carell, *Chem. Eur. J.*, **12**, 8708 (2006)