

白金-ビピリジン錯体に対する密度汎関数計算： 分子センシングに向けて

(産総研ナノテク/SYNAF) ○下位幸弘・阿部修治・川西祐司

【序】

近年、分子エレクトロニクスに対する関心が急速に高まりつつある。そのなかで、単一分子または少数分子を用いたセンサーは基礎的にも応用的にも重要な課題の1つと考えられる。発表者の一人(川西)は、核酸などの分子を電氣的にセンシングすることを目指し、図1に示すような新たな分子システムの提案をおこなった。この系は、分子捕獲部位として白金(II)にビピリジン(bpy)2分子が配位した錯体を含んでいる。分子の捕獲により、ホスト分子の構造ないし電子状態が影響を受け、最終的に分子の電気伝導が変化するというシナリオである。本発表の目的は、密度汎関数法を用いて、白金-ビピリジン錯体における分子捕獲のメカニズムならびに捕獲による分子構造、電子状態の影響を理論的に解明することである。

【方法】

計算に用いた密度汎関数法は次の通りである。交換相関エネルギーとして混合型のB3LYPを用い、白金原子に対して有効内殻近似基底LanL2DZを、他の原子に対しては6-31G(d)基底を採用した。計算はGaussian 98ならびに03パッケージを使用した。

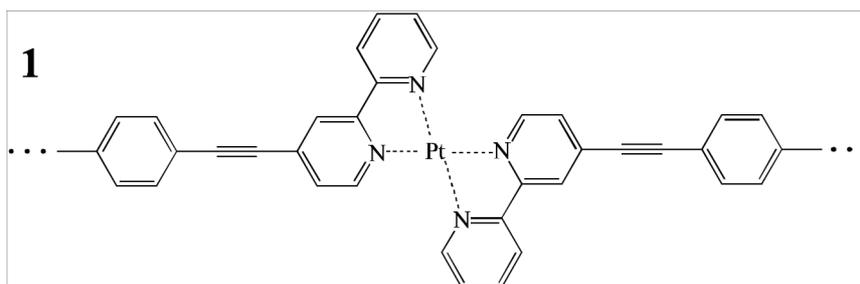


図1 分子センシングのために提案された白金錯体を含む分子システム

【結果】

図1の分子に対するモデル化合物を用いた質量分析の実験では、モデル化合物とピリジン(py)がアダクトを形成することが明瞭に示され、分子捕獲能力があることがわかる。この結果は、白金(II)に対してあまり知られていない5配位構造を取る可能性がある点でも興味深い。計算でも捕獲分子としてピリジンを例としてとりあげる。

図2 (a) は、 $[\text{Pt}(\text{bpy})_2]^{2+}$ に対して構造最適化計算をして得られた安定構造である。平面4配位構造に近い構造を取っているが、水素原子間の立体障害のため平面性は保たれていない。図2 (b)はさらにピリジン分子を加えた $[\text{Pt}(\text{bpy})_2(\text{py})]^{2+}$ に対して得られた安定構造の1つである。この構造では、白金—ビピリジン結合の1つが切れ、代わりにピリジンが配位していることがわかる。これに伴い、2つビピリジン分子が互いにほぼ直交する構造をとり、 π 電子系は大きな影響を受ける。このことは、この錯体がピリジンなど分子に対するセンシングの可能性を示唆している。なお、現在のところ5配位を取る $[\text{Pt}(\text{bpy})_2(\text{py})]^{2+}$ の安定構造は計算で見つかっていない。当日は、白金を跨いだ分子の電気伝導についても、分子軌道の性質をもとに議論したい。

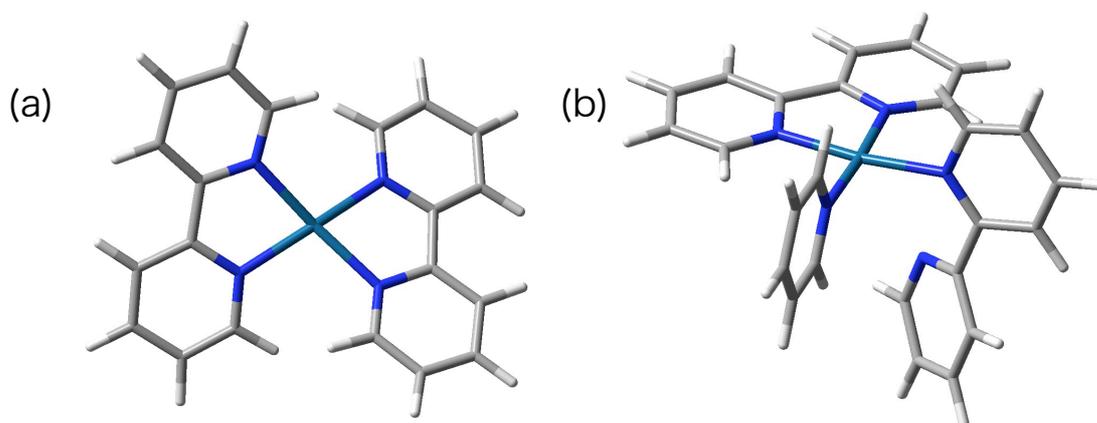


図2 (a) $[\text{Pt}(\text{bpy})_2]^{2+}$ および (b) $[\text{Pt}(\text{bpy})_2(\text{py})]^{2+}$ に対して密度汎関数計算により得られた安定構造