

混合原子価状態とプロトン移動の組み合わせによる 新規メモリー分子構築の可能性

(九大院総理工¹・阪市大院理²) ○森 寛敏¹, 田所 誠², 三好永作¹

E-mail: mori1@asem.kyushu-u.ac.jp

§1. 序・目的

近年、情報の高密度化を目指し、メモリー（スイッチング）機能をもつ分子の合成が盛んに行なわれている。これらの分子の設計においては、如何にして情報の劣化を伴わずにメモリーを読み出すかが重要な課題である。分子メモリーの読み出しとは、すなわち、分子の電子状態をプローブすることである。従って、分子メモリーとしての応用を見据えて合成・設計が行われている分子の多くは、UV-Vis スペクトルの変化を利用するものが多い。しかし、これらの分子では UV-Vis 光による光副反応の発生がしばしば問題となる（情報の破壊）。そこで、我々は、分子メモリーの新たな読み出し方法として、IR スペクトルを利用した電子状態の間接的検出による非破壊読み出し法を提唱する。我々は、そのような分子メモリーが、水素結合により二量化可能な遷移金属錯体を用いることで達成できることを見いだしたので報告する。

§2. 分子設計

昨年の本討論会で、我々は、2,2'-ビイミダゾール (Hbim_n ($n=2,3,4,\dots$)) の水素結合が、遷移金属 Ni の導入により 10 kcal mol^{-1} 程度強化され、集積型金属錯体 $[\text{Ni}(\text{Hbim})_2]_n$ ($n=2,3,4,\dots$) の生成を促進することを報告した [1,2]。昨年の報告結果は、中心金属の電子状態を酸化還元反応により変化させれば、Hbim 錯体の水素結合ポテンシャルを制御でき、電子状態の違いを IR スペクトルの変化として検出できる可能性があることを示している。しかし、ここで酸化還元反応を利用する際に、注意しなければならないのが、「分子全体としては常に中性状態を保たなければならない」という点である。もし、Hbim 錯体がイオンになってしまうと、カウンターイオンとの結合生成により二量体が形成できないことが既に示されている [3,4]。HBim 自体は酸化還元能をもたない。従って、HBim の水素結合ポテンシャルを制御するには、酸化還元活性な配位子を別に導入する必要がある。我々は、酸化還元活性な配位子として広く知られている *o*-ベンゾキノン (BQ) の導入を考えた [5]。中心金属には、Ni と比較して多様な電子状態をとれることから Co を用い、異なる電子状態に属する複数の安定構造が得られないかどうか検討することにした。我々が今回設計した分子を図1に示した。

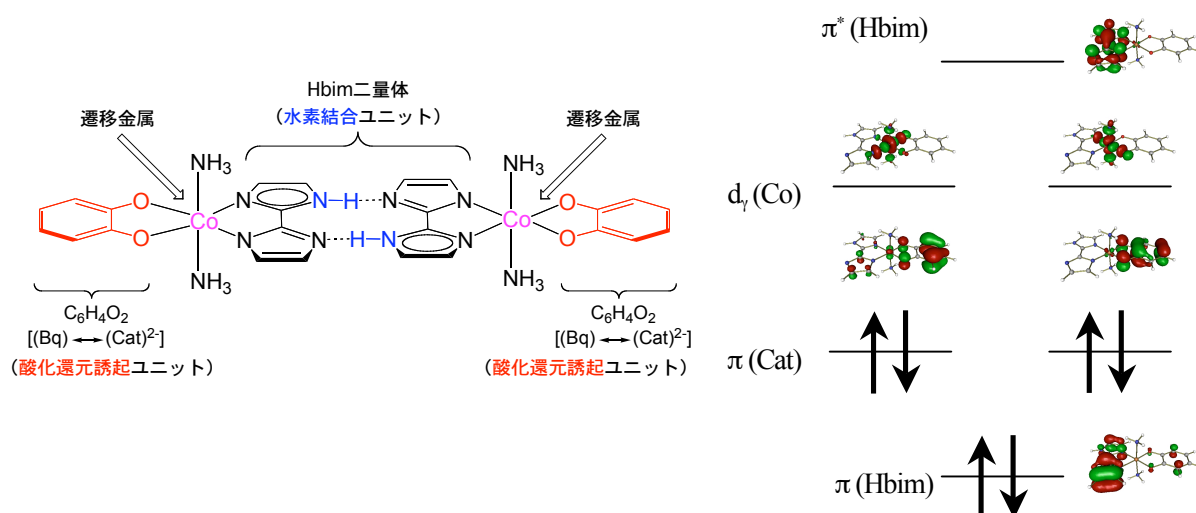


図1 我々が提案するメモリー錯体 $[\text{Co}(\text{Hbim})(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{NH}_3)_2]$ の構造と $^1\text{A}_g$ 状態の電子構造

§ 3. 計算方法

構造最適化を密度汎関数法 (B3LYP) により行い, 4 つの d_x 軌道と d_y 軌道に近接した 8 つの π 性の軌道を活性空間に用いた (図 1 参照) CASSCF(12,12) 計算により Single configuration picture を確認した. さらに励起スペクトル予測を TD-B3LYP 法により行った. 基底関数には中心金属に CEP-31G を, C, N, H には 6-31G** を用いた.

§ 4. 結果と考察

今回設計した分子では 1 重項状態が最安定構造となり, 更に 1 重項状態から $0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, $2.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ だけ不安定な 5 重項状態, 9 重項状態にもそれぞれ安定構造が見つかった. 1 重項状態および 9 重項状態は二量体を形成する二つのユニットが等価であり C_{2h} 対称構造をもつ. 一方, 5 重項状態は, 片側のユニットのみのスピン状態が変化した状態, すなわち混合原子価状態に対応しており, プロトン移動を起こした C_{2v} 対称構造となる. 分子軌道の解析結果から, これら 1,5,9 重項状態の電子状態は, それぞれ, $^1A_g : [\text{Co}^{\text{III}}(\text{Hbim})(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)^2(\text{NH}_3)_2]$, $^1A_g : [\text{Co}^{\text{III}}(\text{Hbim})(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{NH}_3)_2][\text{Co}^{\text{I}}(\text{Hbim})(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{NH}_3)_2]$, $^1A_g : [\text{Co}^{\text{I}}(\text{Hbim})(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{NH}_3)_2]$ と帰属された.

これら 3 つの状態の理論 IR スペクトルを図に示す. 全ての状態の IR スペクトルには NH 伸縮振動に帰属される強いピークが現れている. また, IR スペクトルは, NH 伸縮振動をプローブすることで 5 重項状態とその他の状態を十分に判別でき, 設計した錯体がスイッチング分子となり得る可能性をもつことを示している. 今回, 我々が設計した錯体は, 現在, 合成が進行中である. スピンクロスオーバーの起こりやすさや, そのメカニズムについては, 現在 Spin-Orbit CI 計算による調査を行っているところである. 励起スペクトルの計算結果, Ru 錯体の結果を含めて, 詳細は当日発表する予定である.

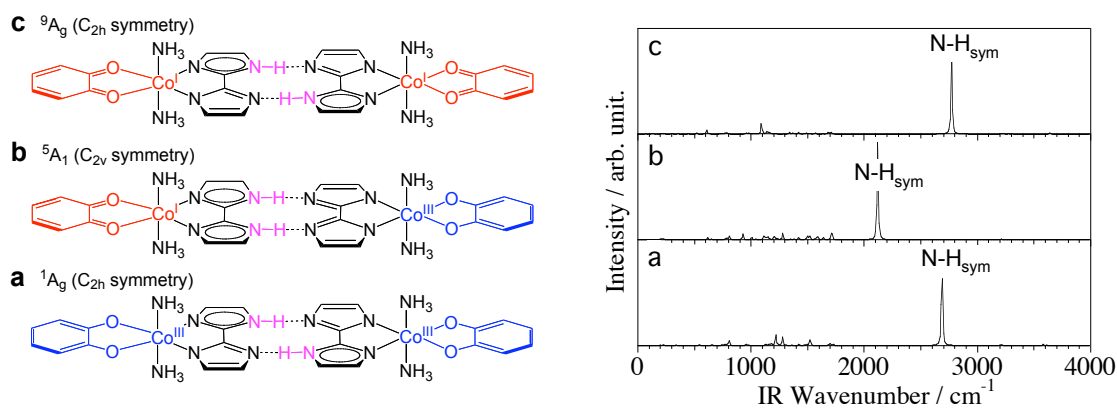


図2 各電子状態における錯体の安定構造 (左). IR スペクトル

【参考文献】

- [1] 森 寛敏, 三好 永作 分子構造総合討論会 2003 講演要旨, <http://www.kuchem.kyoto-u.ac.jp/bk2003/BK2003/Abs/1pa/1Pa013.pdf>
- [2] H. Mori, and E. Miyoshi, *Bull Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 687 (2004).
- [3] M. Tadokoro, H. Kanno, T. Kitajima, H. Shimada-Umemoto, N. Nakanishi, K. Isobe, and K. Nakasuji, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **99**, 4950 (2002).
- [4] M. Tadokoro and K. Nakasuji, *Coord. Chem. Rev.*, **198**, 205 (2000).
- [5] H. Mori, and E. Miyoshi, *Chem. Lett.*, **33**, 758 (2004).