

## 2P102 プロトン-電子相互作用を利用したメモリー錯体の電子構造 ～ 分子軌道相互作用から見た分子機能のチューニング ～

(<sup>1</sup>九大院総理工, <sup>2</sup>東理大院理) ○森 寛敏<sup>1</sup>, 田所 誠<sup>2</sup>, 三好永作<sup>1</sup>

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

**§1.序・目的** 未来の情報記憶媒体として、分子メモリーが期待されている。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、分子の電子状態を分光学的にプローブすることである。昨年の本討論会において、我々は、「水素結合により連結された遷移金属錯体」を利用すれば、プロトン-電子相互作用により、IR スペクトルの変化を利用して電子状態を間接的に検出することができ、非破壊的に情報読み出し可能なメモリー分子を構築できることを示した (図 1 参照)。だが、我々が提案した錯体は、*o*-ベンゾキノン・2,2'-ビイミダゾール・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、大量合成に困難が伴う。そこで今回は、プロトン-電子相互作用を利用した、非混合配位子メモリー錯体を理論的に見いだすことを目的として研究を行った。

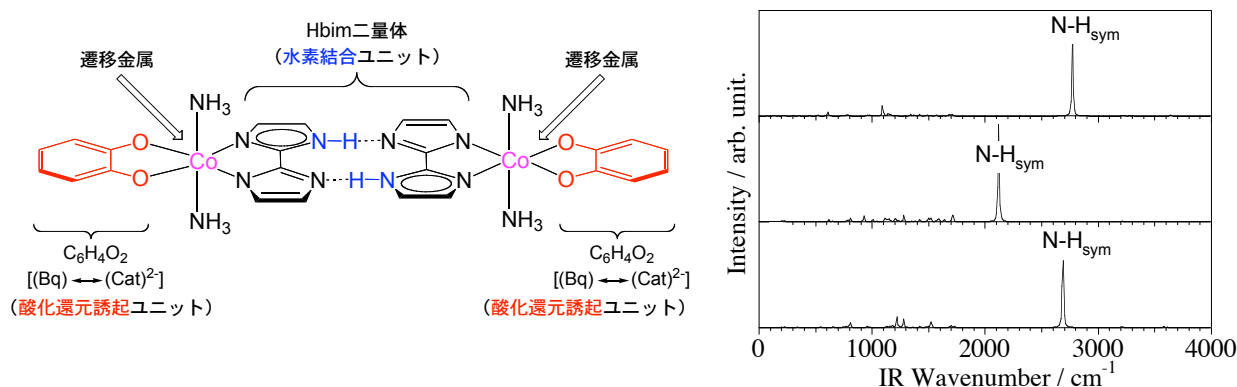


図 1 昨年、我々が報告したプロトン-電子連動系メモリー錯体の構造 (左) と、各電子状態における IR 吸収スペクトル (右) [1,2].

**§2.分子設計** 図 1 の錯体が非破壊読み出しメモリー機能を達成できたのは、中心金属に用いた Co の d 軌道と *o*-ベンゾキノンの  $\pi$  軌道レベルの近接により混合原子価状態が発生しやすい状態にあったからである。我々は、この条件さえクリアしておけば、混合配位子錯体を使わずに非破壊読み出し可能な分子メモリーが達成できると考えた。

図 2 に今回、我々が新たに設計した Co 錯体の構造を示す。ここで、新たに留意しなければならないのは、配位子場の違いによる d- $\pi$  軌道相互作用の変化である。先に述べたようにプロトン-電子の運動をカップルさせるためには、十分な d- $\pi$  軌道相互作用が必要不可欠である。図 2 の錯体でも d- $\pi$  軌道相互作用は、プロトンと電子の運動をカップルさせるほど強いものになるのだろうか？この点に気をつけながら、分子軌道相互作用から見た分子機能のチューニングを試みる。

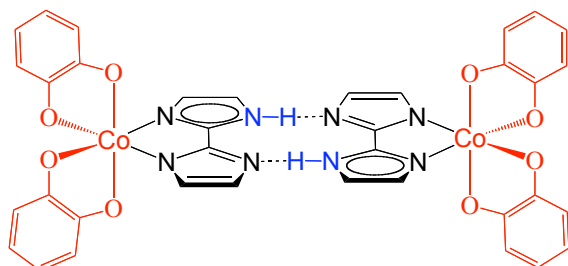


図 2 図 1 の錯体から NH<sub>3</sub> を除き新たに設計したプロトン-電子連動系の骨格

### § 3. 計算方法

考えられる全ての分子対称性・スピン多重度を考慮して、構造最適化を密度汎関数法 B3LYP により行った。続いて振動数解析を行い、理論 IR スペクトルを得た。さらに、励起スペクトル予測を TD-B3LYP 法により行った。基底関数は、中心金属に CEP-31G を、残りの原子には 6-31G\*\* を用いた。

### § 4. 結果と考察

全てのスピン多重度における分子構造最適化の結果、図 2 に示されている錯体のモノマー  $[\text{Co}(\text{Hbim})(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]$  ( $\text{H}_2\text{bim} = 2,2'$ -biimidazole) の基底状態は、 $^3\text{A}$  状態であり、この状態よりも約  $12 \text{ kcal mol}^{-1}$  上に  $^1\text{A}$  状態が見つかった。このように、今回設計した錯体モノマーにおいて複数の安定電子状態の存在が示されたことから、図 2 に示した錯体ダイマーにおいて、混合原子価状態の発生による水素結合ポテンシャルの制御が可能、すなわち分子メモリーの構築が可能であるように思われる。しかし、次に示すように、実際には混合原子価状態の発生はこのままでは起こらない。

図 3 に錯体の最適化構造における模式的な分子軌道エネルギーダイアグラムを示した。この図で着目して頂きたいのは、今回設計した錯体では、昨年報告した錯体(図 1)と異なり、HOMO・LUMO いずれの軌道もキノンの  $\pi$  軌道であるという点である。この状況は「プロトン-電子相互作用による水素結合ポテンシャルの制御を狙う」という観点からは、致命的な結果である。というのは、このような軌道準位系においては、 $^1\text{A} \leftrightarrow ^3\text{A}$  状態間変化が、単なる p 軌道での電子の詰め替え過程になってしまい、錯体の中心金属の電子状態変化を誘起しないからである。現在、この問題を克服すべく電子供与基導入・金属置換によるフロンティア軌道のチューニングを試みている。詳細な結果は当日報告する。

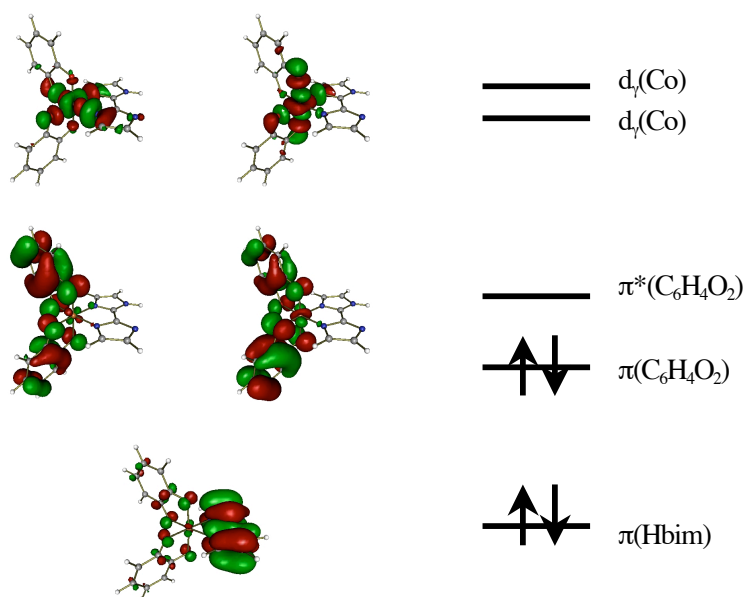


図 3 図 2 に示した錯体の分子軌道エネルギーダイアグラム (金属の  $d_\gamma$  軌道をフロンティア軌道にするには、電子供与基導入により  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  の  $\pi$  軌道準位を上げてやる必要がある)

§ 5. 謝辞 本研究の計算結果の大部分は、分子科学研究所計算科学研究センターの計算機を使用し得られたものである。ここに、深く感謝致します。

【参考文献】 [1] H. Mori & E. Miyoshi, *Chem. Lett.* **33**, 758-759 (2004), [2] H. Mori & E. Miyoshi, *J. Theo. Comput. Chem.* **4**, 333-344 (2005)