

### 3P-036

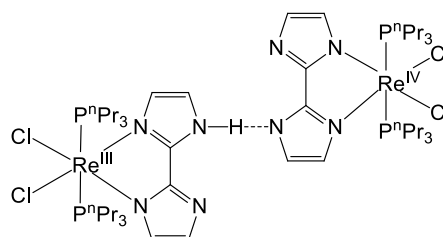
## ESR 分光法を用いた混合原子価レニウム二核錯体の電子状態 およびスピンドイナミクス

(阪市大院理<sup>1</sup>・東京理科大院理<sup>2</sup>・FIRST<sup>3</sup>) 山根健史<sup>1</sup>、佐藤和信<sup>1,3</sup>、杉崎研司<sup>1</sup>、  
豊田和男<sup>1,3</sup>、塩見大輔<sup>1,3</sup>、吉澤真<sup>2</sup>、田所誠<sup>2</sup>、工位武治<sup>1,3</sup>

## An Electronic Structure and Spin Dynamics of a Binuclear Rhenium Complex with Biimidazolate Ligands in a Mixed-Valence State as Studied by ESR Spectroscopy

(Osaka City University<sup>1</sup>, Tokyo University of Science<sup>2</sup>, FIRST-Quantum  
Information Processing Project<sup>3</sup>) Takeshi Yamane<sup>1</sup>, Kazunobu Sato<sup>1,3</sup>, Kenji  
Sugisaki<sup>1</sup>, Kazuo Toyota<sup>1,3</sup>, Daisuke Shiomi<sup>1,3</sup>, Makoto Yoshizawa<sup>2</sup>, Makoto  
Tadokoro<sup>2</sup>, and Takeji Takui<sup>1,3</sup>

【序】プロトンと電子が連動する同期移動は、活性プロトンポンプを用いた ATP 合成やシトクロム *c* による電子伝達など、生体系において重要な過程である[1,2,3]。しかし、その機構は未だ十分には解明されておらず、生物科学だけでなく物質科学の面からも興味を持たれる。プロトン-電子同期移動に関連した量子的共同現象は、物質の多機能性という観点からも顕著な注目を集めている。ビイミダゾレート金属錯体は、配位子間の「相補的」水素結合が関係して様々な配位ネットワークを形成し、量子的共同多機能性に対するモデル化合物の一例である。今回、我々はレニウム二核錯体  $[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2(\text{Hbim})]$   $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2(\text{bim})]$  **1** の単結晶 ESR スペクトルを測定し、スペクトルの動的現象の解明を行った。



**1**

【実験】 ESR 測定は、マイクロ波輻射場を静磁場に対して垂直、或いは平行方向に照射することが可能なデュアルモード共振器を装着した Bruker BioSpin 社(ドイツ)製 ESP300/350 (X-band CW-ESR 分光器) を用いて、ヘリウム温度で行った。温度制御には、Oxford 社製 ESR910 ヘリウム移送式温度コントローラを用い、単結晶 ESR スペクトルの角度依存性には単軸ゴニオメーターを用いた。ESR スペクトルの解析には、MATLAB のツールボックスである EasySpin(Ver. 4.0.0)[4]を利用して、磁気的パラメータを決定した。

【結果と考察】錯体 **1** はビイミダゾレートレニウム二量体とは異なる構造を取り、一つのプロトンがレニウム錯体間の水素結合に関与する[5]。図 1 に、3.1 K において観測した錯体 **1** の単結晶 ESR スペクトルを示す。単結晶を静磁場に対して回転させることにより、ESR スペクトルの角度依存性を観測した。ESR スペクトルには、レニウム金属の核スピン  $I =$

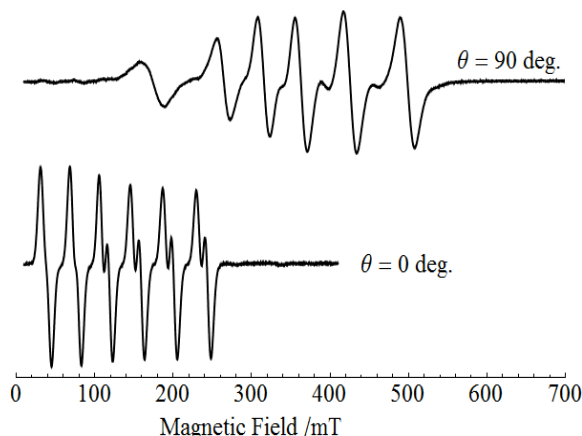


図 1 3.1 K で観測した単結晶 ESR スペクトル  
(マイクロ波垂直励起モード)

5/2 に由来する 6 本の超微細結合分裂が 2 種類観測され、2 種類は結晶サイト対称性に由来するものではなく、極低温において磁氣的に非等価な金属中心を持つ 2 つのレニウム錯体が存在することがわかった。これは、錯体 **1** が混合原子価錯体であることを直接示唆するものである。レニウム錯体の ESR スペクトルの角度依存性は、 $g$  テンソルと超微細結合テンソルの異方性を考慮することにより、説明することができる。静磁場と平行方向にマイクロ波振動磁場を照射する平行励起 ESR 法により超微細禁制遷移を許容遷移化した ESR スペクトルを観測した。通常の垂直励起 ESR スペクトルと併せて角度依存性を解析することにより、レニウム金属の核四重極子テンソルを含む磁氣的パラメータの決定を進めている。

極低温において観測される 2 種類の磁氣的に非等価な ESR スペクトルは、温度の上昇に伴い、約 18K で両者が可逆的にマージし、磁氣的に区別することが困難となる。これは、熱励起による速いプロトン移動のために 2 種の混合原子価錯体  $\text{Re}^{\text{III}}-\text{Re}^{\text{IV}}$  と  $\text{Re}^{\text{IV}}-\text{Re}^{\text{III}}$  の局在化状態が平均化した、thermally stimulated elementary process で説明できる。ESR 線幅の温度依存性より、局在化状態間の活性化エネルギーを  $\Delta E = 24 \text{ cm}^{-1}$  と見積もった。分子軌道計算を行うことにより、詳細な電子状態の解明を行い、錯体 **1** のプロトン-電子の連動系のダイナミクスについて考察する。

[1] M. Y. Okamura, G. Feher, *Annu. Rev. Biochem.* **1992**, *61*, 861-896.

[2] P. J. P. Williams, *Nature* **1995**, *376*, 643.

[3] S. Iwata, C. Ostermelter, B. Ludwig, H. Michel, *Nature* **1995**, *376*, 660-669.

[4] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42-45.

[5] M. Tadokoro, T. Inoue, S. Tamaki, E. Fujii, K. Isogai, H. Nakazawa, S. Takeda, K. Isobe, N. Koga, A. Ichimura, K. Nakasuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5938-5942.