

3P-058

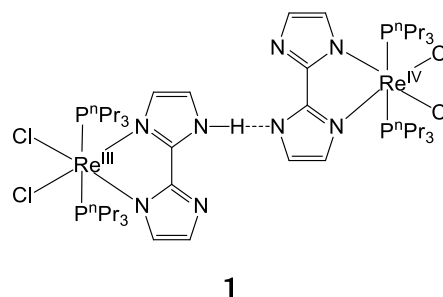
水素結合した混合原子価レニウム二核錯体の単結晶および無秩序配向 ESR スペクトルの解析

(阪市大院理¹・東京理科大院理²・FIRST³) ○山根健史¹、佐藤和信^{1,3}、杉崎研司^{1,3}、豊田和男^{1,3}、塩見大輔^{1,3}、吉澤真²、田所誠²、工位武治^{1,3}

Single Crystal and Randomly Oriented ESR Spectra of a Binuclear Rhenium Complex with Hydrogen-Bonded Biimidazolate Ligands in a Mixed-Valence State

(Osaka City University¹, Tokyo University of Science², FIRST-Quantum Information Processing Project³) ○Takeshi Yamane¹, Kazunobu Sato^{1,3}, Kenji Sugisaki^{1,3}, Kazuo Toyota^{1,3}, Daisuke Shiomi^{1,3}, Makoto Yoshizawa², Makoto Tadokoro², and Takeji Takui^{1,3}

【序】プロトンと電子の同期移動は、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、多機能性という観点からも注目を集めている。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



1

[Re^{III}Cl₂(PⁿPr₃)₂(Hbim)][Re^{IV}Cl₂(PⁿPr₃)₂(bim)] **1** の単結晶および無秩序配向 ESR スペクトルの温度依存性を測定し、スペクトルの動的現象の解明を行った。

【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. 4.5.1)[4]を利用して、磁気的パラメータの決定を試みた。

【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参与する[5]。図 1 に、極低温で観測した錯体 **1** の単結晶 ESR スペクトルを示す。単結晶を静磁場中 3 つの直行する軸におい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。3 K での ESR スペク

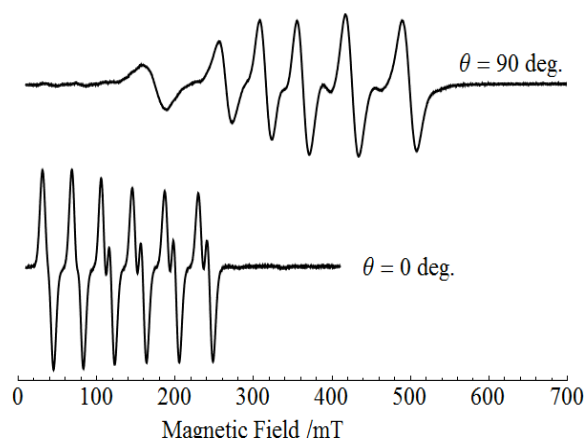


図 1 3.1 K で観測した単結晶 ESR スペクトル

トルには、レニウム金属の核スピン $I = 5/2$ に由来する 6 本の超微細結合分裂が二種類観測され、極低温において磁氣的に非等価な金属中心を持つ 2 つのレニウム錯体の重ね合わせであることを示した。錯体の X 線結晶構造解析から得られた結晶の対称性から考察すると、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、超微細結合テンソル、及び微細構造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。ヘリウム温度における無秩序配向 ESR スペクトルの解析から、微細構造定数と等方的超微細結合定数はほぼ同じ値を持つことが分かった。

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 で両者が可逆的に合体し、磁氣的に区別することが困難となる。これは、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動的領域のスペクトルに遷移したものと理解できる。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.