

3D05

単結晶 ESR スペクトル法による混合原子価レニウム二核錯体の電気的・磁氣的性質の解明

(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}、巽俊輔¹、杉崎研司^{1,3}、神崎祐貴^{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}

Unusual electric properties of binuclear rhenium complexes with biimidazolate ligands in a mixed-valence state as studied by single crystal ESR spectroscopy

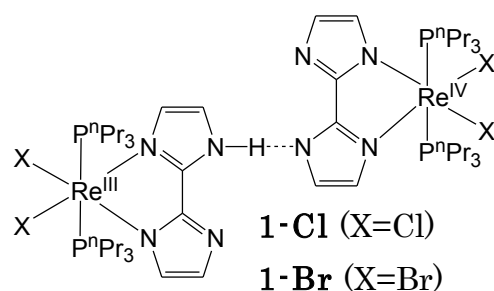
(Osaka City University¹, Tokyo University of Science², FIRST-Quantum Information Processing Project³) ○Takeshi Yamane¹, Kazunobu Sato^{1,3}, Shunsuke Tatsumi¹, Kenji Sugisaki^{1,3}, Yuki Kanzaki^{1,3}, Kazuo Toyota^{1,3}, Daisuke Shiomi^{1,3}, Makoto Yoshizawa², Makoto Tadokoro², and Takeji Takui^{1,3}

【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。この現象に関する多くの研究は溶液系に対して行われており、固体状態での研究例はほとんど見られない[4]。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。バ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2種類のレニウム二核錯体 **1-Cl**、**1-Br** の単結晶 ESR スペクトルの温度依存性を測定し、電気的・磁氣的な性質の解明を行った。

【実験】ESR 測定は、マイクロ波輻射場を静磁場

に対して垂直、ある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。温度制御は、Oxford 社製 ESR910 ヘリウム移送式温度コントローラで行い、単結晶 ESR スペクトルの角度依存性は単軸ゴニオメーターを用いて測定した。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. 4.5.5)[5]を利用して、磁氣的パラメータを決定した。



【結果と考察】錯体 **1** および **2** 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[6]。図 1 に、極低温で観測した錯体 **1-Br** と **1-Cl** の単結晶 ESR スペクトルを示す。静磁場中で 3 つの直交する軸の周りに単結晶をそれぞれ回転さ

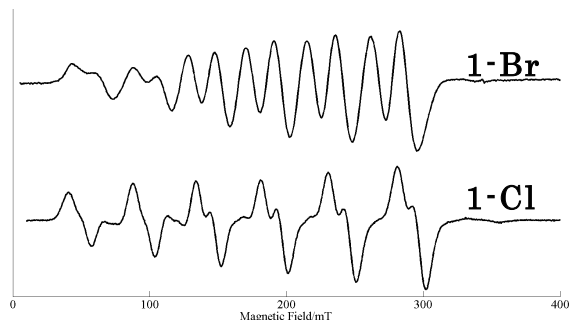


図 1 **1-Cl** および **1-Br** の単結晶 ESR スペクトル

せることにより、ESR スペクトルの角度依存性を観測した。ヘリウム温度での ESR スペクトルには、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、これらの錯体がどちらも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。スペクトルシミュレーションから、2 つの錯体はどちらも $|D|$ 値がおよそ 50 GHz という大きい微細分裂定数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、特定の温度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。

錯体 **1-Br** の単結晶を静磁場下に静置するとスペクトルが観測されなくなった。これは水素結合に係るプロトンが一方のビイミダゾール配位子に局在化することによる電氣的な長距離秩序によるものと考えられる。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-Cl** および **1-Br** 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] P. Higel, F. Villain, M. Verdager, E. Rivière and A. Bleuzen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6231-6234

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

[6] 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.