

レニウム(IV)単核および混合原子価レニウム(III,IV)二核錯体の 単結晶 ESR スペクトルと電子状態：プロトン－電子同期連動系

(阪市大院・理¹, 東京理科大院・理²)○中川 朋樹¹, 山根 健史¹, 佐藤 和信¹, 杉崎 研
司¹, 神崎 祐貴¹, 豊田 和男¹, 塩見 大輔¹, 吉澤 真², 田所 誠², 工位 武治¹

A study of electronic structures of mononuclear rhenium(IV) and binuclear rhenium(III,IV) complexes in mixed-valence states by single-crystal ESR spectroscopy: Synchronized proton-electron transfer systems

(Grad. Sch. Sci., Osaka City Univ.¹, Grad. Sch. Sci., Tokyo Univ. Sci.²)

○Tomoki Nakagawa¹, Takeshi Yamane¹, Kazunobu Sato¹, Kenji Sugisaki¹,
Yuki Kanzaki¹, Kazuo Toyota¹, Daisuke Shiomi¹, Makoto Yoshizawa²,
Makoto Tadokoro², Takeji Takui¹

【序】

プロトンと電子の同期移動は光合成や呼吸などの生体系の重要な過程でみられ、燃料電池などの電気化学デバイスでも用いられている[1]。しかしその機構は未だ十分には解明されておらず、機構解明のための様々な研究がなされている。そ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、固体状態の研究はまだ少ない[2]。ビイ

ミダゾレート金属錯体は配位子を介して水素結合を形成することが可能であり、プロトン－電子同期移動のモデル化合物の一例である [3,4]。今回、我々は図 1 に示したビイミダゾール配位子を有するレニウム(IV)単核 (1) および混合原子価レニウム(III,IV)二核錯体 (2) の単結晶 ESR スペクトル測定を行い、電子状態を考察した。

【実験】

ESR 測定は、マイクロ波輻射場を静磁場の方向に対して垂直方向、あるいは平行方向に照射することが可能である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 3 つの直交する軸それぞれの周りに単結晶を回転させることにより観測した。ESR スペクトル解析には、MATLAB のツールボックスである EasySpin(Ver.5.0.2)[5]を利用して磁氣的パラメータを決定した。

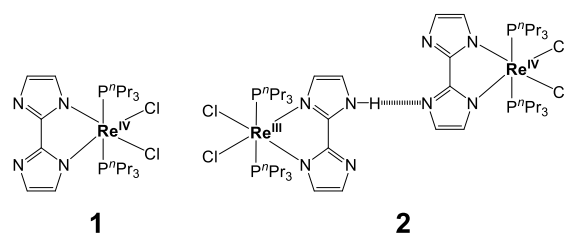


図 1 レニウム(IV)単核錯体 1 およびレニウム(III,IV)二核錯体 2

【結果と考察】

X線結晶構造解析の結果、図2に示すようにレニウム(IV)単核錯体 **1** の単結晶は単斜晶系で結晶内に二種の異なる分子配向を持ち、レニウム(III,IV)二核錯体 **2** の単結晶は三斜晶系で反転対称中心を持つ単一の分子配向のみから形成されていることが分かる。図3に、ヘリウム温度で観測した錯体 **1** と **2** の単結晶 ESR スペクトルを示す。単核錯体 **1** および二核錯体 **2** のヘリウム温度での単結晶 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それぞれ二種類観測された。単核錯体 **1** に関しては結晶内の二種の分子配向によるスペクトルの重ね合わせである（サイト分裂）と考えられる。一方、二核錯体 **2** に関しては磁氣的に非等価な2つのレニウム錯体の重ね合わせであることを示しており、すなわち極低温では混合原子価錯体 $\text{Re(III)}-\text{Re(IV)}$ と $\text{Re(IV)}-\text{Re(III)}$ の二種類の局在化状態をとることを直接示唆するものである。二種類のレニウム錯体の単結晶 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、および微細構造テンソルの異方性に由来し、シミュレーションによる ESR スペクトル解析から2つの錯体はどちらも $|D|$ 値が 45 GHz 以上という大きな微細分裂定数を持つことが分かった。

二核錯体 **2** における極低温での磁氣的に非等価な二種類の ESR スペクトルは温度の上昇に伴い 18 K 以上で合体し、磁氣的に区別することが困難となる。これは温度上昇に伴いイミダゾール配位子を介したプロトン-電子同期移動の速度が上昇し、ESR 測定で二核錯体 **2** の二種類の局在化状態を区別できなくなったためであり、活性化障壁エネルギーを求めることができた。錯体の磁氣的テンソルの量子化学計算の結果については当日述べる。

【参考文献】

- [1] S. Hammes-Schiffer, A. V. Soudackov, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 14108–14123.
- [2] P. Higel, F. Villain, M. Verdaguer, E. Rivière, A. Bleuzen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 6231–6234.
- [3] 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.
- [4] O. S. Wenger, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, 1517–1526.
- [5] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, 178, 42–45.

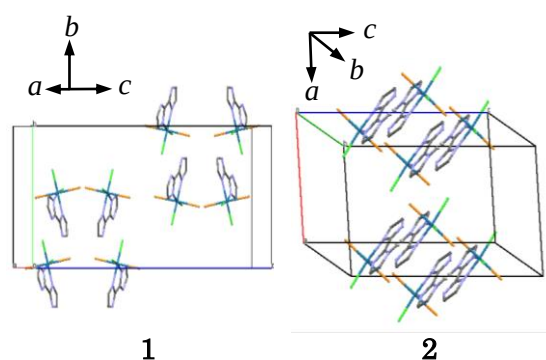


図2 X線結晶構造解析による錯体 **1** および **2** の単結晶内の分子配向

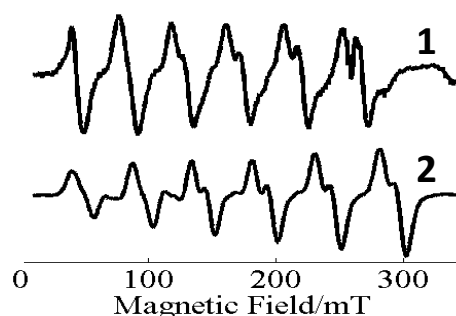


図3 錯体 **1** および **2** のヘリウム温度での単結晶 ESR スペクトル