

1P025

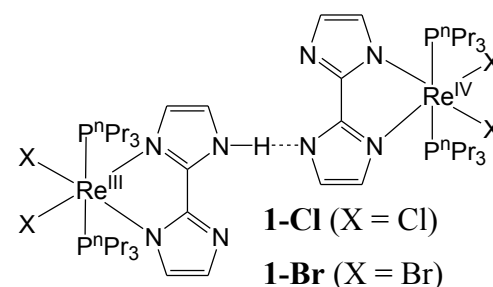
大きなゼロ磁場分裂定数をもつ混合原子価レニウム (III,IV) 2核錯体の単結晶 ESR スペクトルと電子構造: 分子主軸座標系における単結晶 ESR 解析と量子化学計算

(阪市大院理¹・東京理科大院理²)○山根健史¹、中川朋樹¹、巽俊輔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

Electronic structures of rhenium (III,IV) binuclear complexes in mixed-valence states as studied by single-crystal ESR spectroscopy in the principal axis system and quantum chemical calculations

(Osaka City University¹, Tokyo University of Science²) ○ Takeshi Yamane¹, Tomoki Nakagawa¹, Shunsuke Tatsumi¹, Kazunobu Sato¹, Kenji Sugisaki¹, Yuki Kanzaki¹, Kazuo Toyota¹, Daisuke Shiomi¹, Makoto Yoshizawa², Makoto Tadokoro², and Takeji Takui¹

【序】単結晶 ESR 法は、電子スピン系の磁氣的テンソルを決定し、電子構造を解明する有効な測定手法である。分子の主軸座標系でスペクトルの角度依存性を測定することにより、テンソルの非対角成分の寄与を抑制できるために主値を精度よく決めることができる。この方法を大きなゼロ磁場分裂定数をもつ混合原子価レニウム (III,IV) 二核錯体 **1**[1]に適用し、主軸座標系における ESR スペクトルの角度依存性を観測した。この錯体はビイミダゾール配位子間の水素結合を介してプロトン-電子の共同移動現象が見られることから、その電子状態について興味を持たれている[2]。ESR スペクトルのシミュレーションによって得られた磁氣的パラメータを量子化学計算の結果と比較し、錯体の電子状態について考察した。



【実験】ESR スペクトルの測定は、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。温度制御には、Oxford 社製 ESR910 ヘリウム移送式温度コントローラーを用い、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行った。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. 5.0.2)[3]を利用して、磁氣的パラメータを決定した。量子化学計算のプログラムは ORCA(Ver. 3.0.0)[4]を用いた。

【結果と考察】量子化学計算の結果を参照して、微細構造テンソルの x 主軸は中心金属からビイミダゾレート配位子の方向、 z 主軸はリン配位子の方向、そして y 主軸は z 軸および x 軸の両方に垂直な方向と定義した。分子の主軸周りの角度依存性を測定するために、X 線構造解析の結果を参考にして、それぞれの軸について傾斜を付けた石英ウェッジ

を設計し、ゴニオメータを用いてそれらを回転させることによって角度依存性を観測した。図 1 に z 軸に関して回転させた角度依存スペクトルを示す。静磁場の方向は、0 度では x 軸に、90 度では y 軸に平行である。主軸方向における微細・超微細構造スペクトルは以前に測定したランダム配向 ESR スペクトルのピークに対応する共鳴磁場に表れた。これは量子化学計算の結果に基づいて決定した主軸の方向が妥当であることを示す。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。コンピュータによるスペクトルシミュレーションを用いて、ESR スペクトルの角度依存性から g テンソル、超微細構造テンソル、微細構造テンソルなどの磁氣的テンソルの主値を決定することができた。当日は、ESR スペクトルのシミュレーションによって得られた磁氣的パラメータを量子化学計算の結果と比較し、錯体の電子状態について議論する。またスピンハミルトニアンの微細構造項を非摂動項に、それ以外の電子-ゼーマン相互作用を含む項を摂動項に取ったゼーマン摂動[5]によるスペクトルの帰属も試みたので、EasySpin によるシミュレーションとの比較検討を行う。

【参考文献】

- [1] 山根 他, 第 8 回分子科学討論会要旨集, **2014**, 3D05.
- [2] 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.
- [3] S. Stoll, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–45.
- [4] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Compt. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [5] T. Nishio, S. Yokoyama, K. Sato, D. Shiomi, A.S. Ichimura, W.C. Lin, D. Dolphin, C.A. McDowell, T. Takui, *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1820–1821.

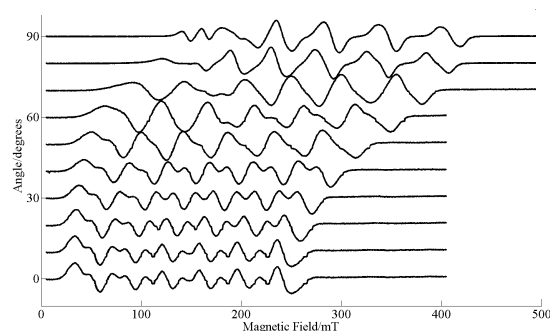


図 1 **1-Br** の単結晶 ESR スペクトルの角度依存性