

## 軟 X 線吸収分光による硫黄配位ニッケル錯体の混成効果の系統的観測

## Systematically Observation of Hybridization Effects for Sulfur-coordinating Nickel Complexes by Soft X-ray Absorption Spectroscopy

山神 光平<sup>1</sup>, 河野 正博<sup>2</sup>, 山岸 弘奈<sup>3</sup>, 吉成 信人<sup>2</sup>, 今野 巧<sup>2</sup>, 和達 大樹<sup>1</sup>  
**Kohei Yamagami<sup>1</sup>, Masahiro Kouno<sup>2</sup>, Hirona Yamagishi<sup>3</sup>, Nobuto Yoshinari<sup>2</sup>,  
 Takumi Konno<sup>2</sup>, and Hiroki Wadati<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>東京大学 物性研究所, <sup>2</sup>大阪大学 理学研究科, <sup>3</sup>立命館大学 SR センター  
<sup>1</sup>*Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwa 277-8581, Japan,* <sup>2</sup>*Department of  
 Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan,*  
<sup>3</sup>*Synchrotron Radiation Center, Ritsumeikan University, Kusatsu, Shiga 525-0058, Japan*

e-mail: kyamagami@issp.u-tokyo.ac.jp

近年、硫黄六配位型高酸化 Ni 錯体が合成され、電子状態の視点から構造安定性や化学特性に関する議論が求められている。本研究は Ni  $L_{2,3}$  端 XAS 測定を行い、Ni イオンの局所電子状態を直接観測した。その結果、配位子(硫黄)と強い軌道混成を示すサテライト構造が観測した。さらに、その形状および強度に錯体配位子依存性があることを発見した。

Recently, sulfur-six-coordinating high-covalency Ni complexes have been synthesized and understanding about the stability of molecular structure and chemical properties from the electronic states of view. In order to investigate the electronic states of Ni ions, Ni  $L_{2,3}$ -edge XAS measurements were performed. As a result, it is revealed that the Ni ions are strongly hybridized with the ligands (sulfur in this study) because of the existence of satellite structure in Ni  $L_{2,3}$ -edge XAS spectra. In addition, the shape and intensity of the satellite structure depend on the metalloligand molecules.

**Keywords:** Sulfur-coordinating nickel complexes, Ni  $L_{2,3}$ -edge XAS, Hybridization effects

### 背景と研究目的

硫黄原子を含む有機分子を用いることで金属-硫黄架橋したバルク結晶金属多核錯体に対する遷移金属イオンの局所  $d$  電子状態観測を立命館大 SR Center BL-11 の軟 X 線吸収分光 (XAS) 装置を用いて遂行してきた。これまで、3-アミノプロパンチオレート (apt) を用いた同一の硫黄六配位分子構造を持つ稀有な  $Ni^{n+}$ -Rh 三核錯体  $[Ni\{Rh(apt)_3\}_2](NO_3)_n$  ( $n = 2, 3, 4$ ) [1] 中の Ni イオンに対する  $L_{2,3}$  端 XAS 測定を行い、いずれも Ni イオンと S イオン間の軌道混成を反映したサテライト構造を観測し、クラスターモデルのスペクトル計算によって混成強度や有効酸化数の定量化に成功してきた。特に  $Ni^{4+}$  ( $n = 4$ ) は大きな負の電荷移動エネルギーを持つことがわかり、酸化剤、触媒機能として電荷移動エネルギーは重要なパラメータであることを示唆する結果を見出してきた。

本研究は次なるステップとして硫黄架橋した遷移金属錯体に対して  $L_{2,3}$  端 XAS を適用することで分子構造と軌道混成効果の関係性を系統的に理解し、化学的性質を有する電子状態の条件を見出すことを目的とした。これまでの取り組みから、硫黄を含んだ八面体配位環境における遷移金属イオンの電子状態を記述する際、主因として硫黄原子の配位数によって電子状態が決定されている可能性がある。これは窒素、酸素と比べてより原子軌道が広がっている硫黄  $3p$  軌道が遷移金属イオンの  $3d$  軌道と強く混成しうることによる。錯体中の遷移金属イオンに対する混成効果を詳細に探ることは金属錯体構造の安定化の起源や触媒反応機構の解明を遂行する上で重要である。我々は、 $[Ni\{Rh(apt)_3\}_2](NO_3)_n$  と類似の分子骨格を持つ Ni-Rh 錯体  $[Ni\{Rh(aet)_3\}_2](NO_3)_2$ , Ni-Ir 錯体, Co-Rh 錯体  $[Co\{Rh(aet)_3\}_2](NO_3)_2$ ,  $[Co\{Rh(apt)_3\}_2](NO_3)_2$  に対する  $L_{2,3}$  端 XAS 測定を行い、遷移金属錯体における遷

移金属イオンの硫黄配位数制御による電荷移動効果の検証を行う。中でもNi-Ir錯体は  $[\text{Ni}\{\text{Rh}(\text{apt})_3\}_2](\text{NO}_3)_n$  と同様に多酸化Niイオン状態を持つことが最近、発見され、混成効果の錯体配位子依存性を示す可能性がある。これは分子構造の安定性に有意義な知見を与えると期待する。

## 実験

XAS 測定を立命館大学 SR Center の BL-11 で行った。Ni および Co  $L_{2,3}$ -edge XAS スペクトルは全電子収量法(TEY), 部分蛍光収量法(PFY), そして部分電子収量法(PEY)によって同時に検出した。エネルギー分解能は $\sim 500$  meV でありいずれも室温で測定した。

マイクロサイズの微結晶粉末はホルダー上に貼り付けた導電性のカーボンテープ上に薄く広げた後、真空チャンバーに搬送した。特に高酸化 Ni-Ir 錯体試料はの場合合成を行い、よりフレッシュな状態で測定を行った。 $L_{2,3}$ -edge XAS スペクトルの X 線入射時間依存性および測定場所依存性を繰り返し行うことで、錯体の劣化が抑えられている本質的な XAS スペクトルが得られていることを確認した。標準試料の  $\text{LiCoO}_2$  と  $\text{NiO}$  をそれぞれ用いてエネルギー補正を行った。

## 結果、および、考察

Figure1 に PEY における Ni-Ir 錯体,  $[\text{Ni}\{\text{Rh}(\text{apt})_3\}_2](\text{NO}_3)_n$  ( $n = 2, 3, 4$ ),  $[\text{Ni}\{\text{Rh}(\text{aet})_3\}_2](\text{NO}_3)_2\text{Ni}$  の  $L_{2,3}$ -edge XAS スペクトルを示す。ここで、PEY は比較的敏感であるが、錯体における電子状態の定量的な議論を行う上でもっとも有効であることを先行研究で報告している[2]。Ni-Ir 錯体に置いて、 $L_3$ -edge の吸収の立ち上がりが高エネルギー側へ入射エネルギー依存性を示していることから Ni-Ir 錯体の Ni イオンはそれぞれ  $2+$ ,  $3+$ ,  $4+$ であることがわかる。一方、 $[\text{Ni}\{\text{Rh}(\text{apt})_3\}_2](\text{NO}_3)_n$  や  $[\text{Ni}\{\text{Rh}(\text{aet})_3\}_2](\text{NO}_3)_2$  と同様に、硫黄との混成を示すサテライト構造が観測された。Ni-Ir 錯体におけるサテライト構造の形状と強度がいずれも  $[\text{Ni}\{\text{Rh}(\text{apt})_3\}_2](\text{NO}_3)_n$  と  $[\text{Ni}\{\text{Rh}(\text{aet})_3\}_2](\text{NO}_3)_2$  とは異なることから、混成効果は互いに異なることが示唆される。つまり、錯体配位子の種類によって電子状態が制御されていると考えられる。

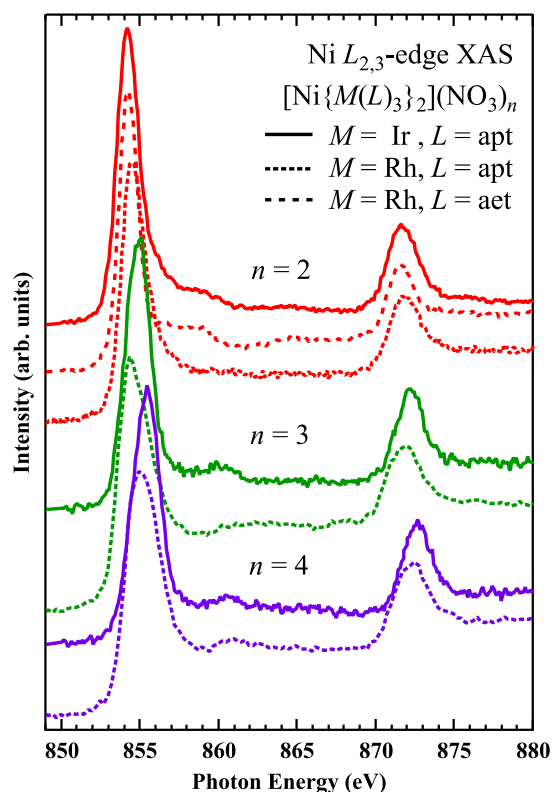
今後、クラスターモデル計算を行うことで、混成強度や有効酸化数を比較することで、硫黄六配位子遷移金属錯体の構造安定性や化学特性に関する知見をまとめる。

## 参考文献

- [1] M. Kouno, N. Yoshinari, N. Kuwamura, K. Yamagami, A. Sekiyama, M. Okumura, and T. Konno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56 13762.
- [2] K. Yamagami, H. Fujiwara, S. Imada, T. Kadono, K. Yamanaka, T. Muro, A. Tanaka, T. Itai, N. Yoshinari, T. Konno, and A. Sekiyama, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2017**, 86, 074801.

## 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は錯体化学討論会および日本放射光学会にて成果公開予定である。



**Fig. 1** The Ni  $L_{2,3}$ -edge XAS spectra of Ni trinuclear complexes in the PEY mode at room temperature.