

X線吸収分光による硫黄六配位ニッケル錯体の系統的電子状態観測

Systematically Observation of Electronic States for Sulfur-hexacoordinating Nickel Complexes by X-ray Absorption Spectroscopy

山神 光平¹, 河野 正博², 家路 豊成³, 福田 陽祐², 吉成 信人², 今野 巧², 和達 大樹¹
Kohei Yamagami¹, Masahiro Kouno², Toyonori Yaji³, Yousuke Fukuda², Nobuto Yoshinari²,
Takumi Konno², and Hiroki Wadati¹

¹東京大学 物性研究所, ²大阪大学 理学研究科, ³立命館大学 SR センター

¹Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwa 277-8581, Japan, ²Department of
Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan,

³Synchrotron 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 S K 端 XAS 測定を行い、S イオンの電子状態の直接観測を行った。その結果、高酸化 Ni イオンであるほど、軌道混成を示す半占有分子軌道(SOMO)の強度が増大する様子を観測した。そのスペクトル形状やエネルギーピーク位置は錯体配位子依存性があることも見出した。

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 S ions, S K-edge XAS measurements were performed. As a result, it is revealed that the S ions are strongly hybridized with Ni ions because of the existence of single occupied molecular orbital (SOMO) in S K-edge XAS spectra. In addition, the shape and intensity of the satellite structure depend on the metalloligand molecules.

Keywords: Sulfur-coordinating nickel complexes, S K-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Niⁿ⁺-Rh三核錯体[Ni{Rh(apt)₃}₂](NO₃)_n (n = 2, 3, 4)[1]中のNiイオンとSイオンに対するL_{2,3}およびK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Ni⁴⁺ (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S K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記述の際、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](NO₃)_nと類似の分子骨格を持つNi-Rh錯体 [Ni{Rh(aet)₃}₂](NO₃)₂, Ni-Ir錯体, Co-Rh錯体

[Co{Rh(aet)₃}₂](NO₃)₂, [Co{Rh(apt)₃}₂](NO₃)₂に対するS K端XAS測定を行った。中でもNi-Ir錯体は[Ni{Rh(apt)₃}₂](NO₃)_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-10で行った。S K-edge XASスペクトルは全電子収量法(TEY), 部分蛍光収量法(PFY)によって同時に検出した。エネルギー分解能は~1 eV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錯体試料はその場合成を行い、よりフレッシュな状態で測定を行った。S K-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K₂SO₄を用いてエネルギー補正を行った。

結果、および、考察

Figure1にTEYにおけるNi-Ir錯体, [Ni{Rh(apt)₃}₂](NO₃)_n (n = 2, 3, 4), [Ni{Rh(aet)₃}₂](NO₃)₂のS K-edge XASスペクトルを示す。2473 eV、2476 eV、および2480 eVに特徴的なスペクトルピークが観察された。特に、2473 eVのピークは、nが大きくなるにつれてより高Photon energy側にシフトした。[Ni{Rh(apt)₃}₂](NO₃)_nにおけるS K-edge XAS [2]と比較すると、2473 eV、2476 eV、および2480 eVのスペクトルピークは、それぞれ、apt分子に由来するS 1s→C配位S π結合遷移およびS 1s→S 4p遷移である。一方、2470 eVで観察されたピークはnが増加するにつれて発達している。このピークは半占有分子軌道(SOMO)に対応し、NiイオンとSイオンとの間に混成があることを示す。[Ni{Rh(apt)₃}₂](NO₃)_nよりもNi-Ir三核錯体のSOMOの強度が大きいことは、Ni-Ir三核錯体の分子構造が[NiS₆]¹²⁻ⁿのクラスターの形で[Ni{Rh(apt)₃}₂](NO₃)_nよりも構造が安定的であることを示唆している。

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, S. Imada, K. Yamanaka, T. Yaji, A. Tanaka, M. Kouno, N. Yoshinari, T. Konno and A. Sekiyama, to be submitted.

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。

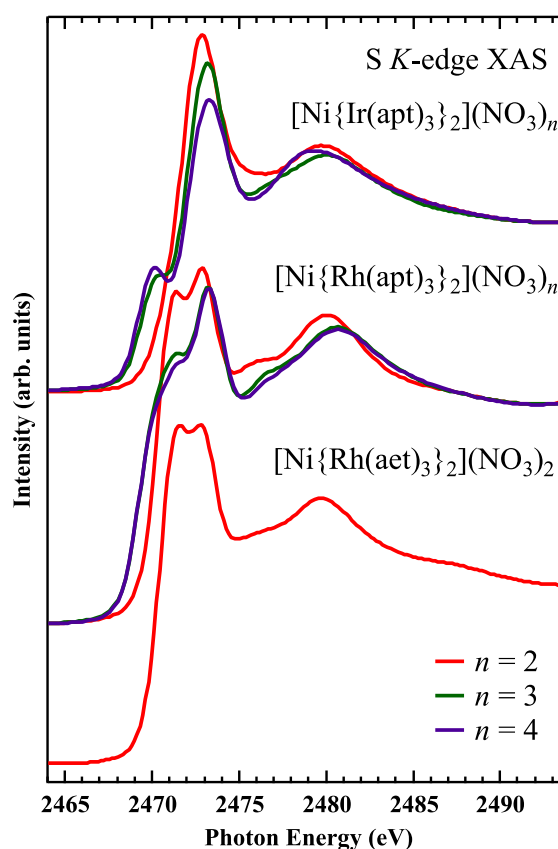


Fig. 1 The S K-edge XAS spectra of Ni trinuclear complexes in the TEY mode at room temperature.