

R1545

## 軟 X 線吸収分光を用いた高酸化数ニッケル錯体の酸化数および ヤーンテラー歪の評価

### Evaluation of the Oxidation Number and Jahn-Teller Effect of High Oxidation Number Nickel Ion by XAS

今野 巧<sup>a</sup>, 河野 雅博<sup>a</sup>, 吉成 信人<sup>a</sup>, 小島 達弘<sup>a</sup>, 山神 光平<sup>b</sup>, 関山 明<sup>b</sup>, 今田 真<sup>c</sup>,  
門野 利治<sup>c</sup>, 山中 恵介<sup>d</sup>

Takumi Konno<sup>a</sup>, Masahiro Kouno<sup>a</sup>, Nobuto Yoshinari<sup>a</sup>, Tatsuhiko Kojima<sup>a</sup>, Kohei Yamagami<sup>b</sup>, Akira Sekiyama<sup>b</sup>, Shin Imada<sup>c</sup>, Toshiharu Kadono<sup>c</sup>, Keisuke Yamanaka<sup>d</sup>

<sup>a</sup>大阪大学大学院理学研究科, <sup>b</sup>大阪大学大学院基礎工学研究科, <sup>c</sup>立命館大学理工学部,

<sup>d</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>Graduate School of Science, Osaka University, <sup>b</sup>Graduate School of Engineering Science, Osaka University,

<sup>c</sup>College of Science and Technology, Ritsumeikan University, <sup>d</sup>SR Center, Ritsumeikan University

異種金属多核錯体は、二種類以上の金属イオンを単一の分子内に含む化学種である。このような金属錯体を酸化あるいは還元した場合、どの金属イオンの酸化数が変化したのかを一般的な分光法で決定することは困難である。今回、二段階の酸化状態変化を示す Rh-Ni 異種金属多核錯体に注目した。この錯体の 3 つの異なる酸化状態の検体に対して、それぞれロジウム M 端、硫黄 L 端、ニッケル L 端 XAS 測定を行い、各酸化状態における各元素の酸化数を評価した。

Heterometallic multinuclear complexes contains more than one kinds of metal ions. When heterometallic complexes are oxidized/reduced, it is difficult to determine which metal ion is oxidized/reduced by using general spectroscopic methods. In this work, we focused on a multinuclear complex including rhodium and nickel ions, which shows a two-step redox behavior. To determine the oxidation state of metallic elements in this complex, we measured Ni L-edge XAS, Rh M-edge XAS, and S L-edge XAS.

**Keywords:** Coordination Compounds, Rh M-XAS, S L-XAS, Ni L-XAS, Oxidation Number

**背景と研究目的:** 異種金属多核錯体は、二種類以上の金属イオンを単一の分子内に含む化学種である。このような金属錯体を酸化あるいは還元した場合、錯体に含まれるどの金属イオンの酸化数が変化したのかを決定することは一般的な分光法では困難である。[1]

一方、X 線吸収分光法(XAS)は、元素選択的な測定法であり、標的とする元素の酸化数変化を直接検出できることから、異種金属錯体に含まれる金属イオンの酸化数決定に有力な手法であると考えられる。

最近我々は 3 つのアミノチオレート型配位子をもつ Rh 錯体を Ni イオンと反応させることにより、Rh-Ni 混合金属多核錯体( $1^{3+}$ )を合成している。この錯体は、二段階の酸化還元を示し、錯体  $1^{3+}$  の 1 電子酸化体( $1^{4+}$ )および 1 電子還元体( $1^{2+}$ )が単離可能である。単結晶 X 線構造解析の結果、錯体  $1^{2+}$ 、 $1^{3+}$ 、 $1^{4+}$  は全て同じ幾何構造の錯体であり、Rh イオン、Ni イオンはともに八面体型六配位の化学環境にあることがわかっている。しかしながら、結

晶構造解析における結合長の変化は僅かであり、酸化還元がいずれの金属中心で起こっているのかを決定することは困難であった。そこで今回、酸化還元されている種を明らかにするために Rh M 端 XAS、S L 端 XAS、Ni L 端 XAS 測定を行った。

**実験:** 室温における Rh M 端、S L 端、Ni L 端 XAS 測定を立命館大学 SR センター BL-11 で実施した。このビームラインでは全電子収量法(TEY)、部分蛍光収量法(PFY)、部分電子収量法(PEY)における測定を同時に行えるが、バックグラウンドの形状およびスペクトル強度比(S/N比)の観点から Ni と S は PEY で測定し、Rh は TEY で測定したデータを採用した。

錯体  $1^{3+}$  は、Rh 錯体と硝酸ニッケルを水中で混合することによって合成した。1 電子還元錯体  $1^{2+}$  は、錯体  $1^{3+}$  を  $\text{NaBH}_4$  で還元して合成し、1 電子酸化錯体  $1^{4+}$  は、錯体  $1^{3+}$  を硝酸セリウムアンモニウムで酸化することにより合成した。X 線還元を防ぐため、粉碎したサンプルを試

料ホルダーに貼り付けた導電性のカーボンテープ上に塗布した状態で測定を行った。

**結果、および、考察：** まず、Rh M 端 XAS の測定を行った結果を Fig. 1 に示す。錯体  $1^{2+}$ 、 $1^{3+}$ 、 $1^{4+}$  のいずれのサンプルもほぼ同一のスペクトルを示し、金属錯体中の Rh イオンは酸化数が変化していないことが分かった。

同様に、Ni および Rh に配位している S が酸化されている可能性も考慮し、S L 端 XAS の測定を行った結果を Fig. 2 に示す。これも三つのサンプル全てで同じスペクトルを示し、S は酸化されていないことが分かった。

Fig. 3 に Ni L 端 XAS 測定の結果を示す。三つの錯体全てにおいてほぼ同形のスペクトルを示した。しかし、1 電子還元型錯体  $1^{2+}$  の吸収帯のエネルギーは出発錯体  $1^{3+}$  に比べて明確に低エネルギーシフトしており、Ni 中心が 1 電子還元された化学種であることが明らかになった。一方、錯体  $1^{4+}$  においては、錯体  $1^{3+}$  に比べてほとんど変化は見られなかったものの、855eV 付近に見られる  $L_3$  由来のメインピーク位置が 100 meV 程度異なっており、また、860eV にみられるサテライト構造のメインピークに対する強度比が異なることから、ニッケルの酸化状態の変化を示唆している。

以上の測定から、錯体  $1^{3+}$  から錯体  $1^{2+}$  へ、錯体  $1^{3+}$  から錯体  $1^{4+}$  への変化はそれぞれニッケル中心の還元および酸化に対応していると推定された。今後、計算化学者とも連携し、ニッケルの酸化数決定を進める予定である。特に、高酸化数ニッケルイオンを含む金属錯体の場合、Jahn-Teller Effect [2] やスピン状態の変化により XAS スペクトルが影響を受ける可能性があるため、慎重に解析を行う。最終的には磁化率測定、可視紫外分光測定、単結晶 X 線構造解析のデータと XAS から得られる情報を総合し、ニッケルの酸化数と電子状態の決定を行う計画である。

## 文 献

[1] T. Glaser, F. Kesting, T. Beissel, E. Bill, T. Weyhermüller, W. Mayer-Klaucke, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 722

[2] A. J. Blake, R. O. Gould, M. A. Halcrow, A. J. Holder, T. I. Hyde, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 24 (1992) 3427

## 論文・学会等発表 (予定)

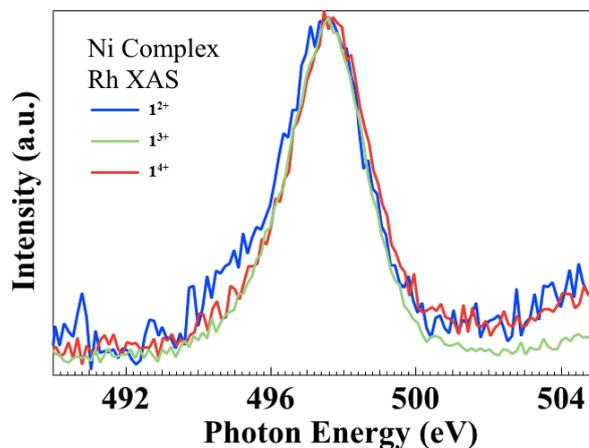


Fig. 1. Observed Rh M-edge XAS spectra

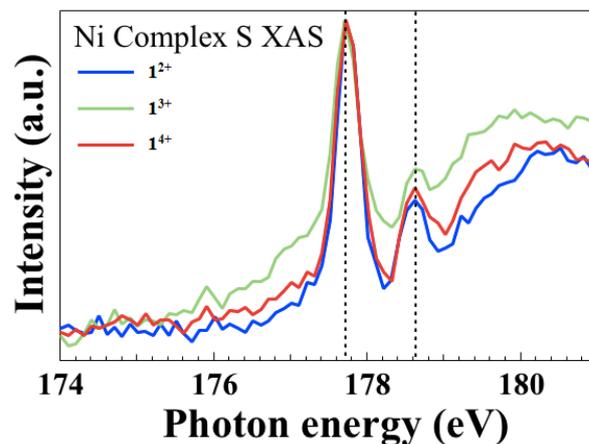


Fig. 2. Observed S L-edge XAS spectra

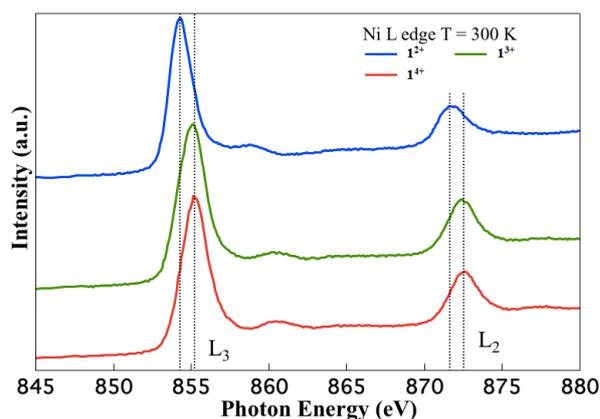


Fig. 3. Observed Ni L-edge XAS spectra