

温度可変 XAS 計測システムを用いた  
高反応性ニッケル(III)錯体の in situ 局所構造解析  
In situ Local Structure Analysis of Highly Reactive Nickel(III) Complexes  
Using Variable Temperature XAS Measurement System

植竹裕太<sup>a</sup>, 吉田泰隆<sup>a</sup>, Ramadhani Ihsan<sup>a</sup>, 森本祐麻<sup>a</sup>, 小雲諒一郎<sup>a</sup>, 中谷仁郎<sup>b</sup>  
Yuta Uetake<sup>a</sup>, Yasutaka Yoshida<sup>a</sup>, Ramadhani Ihsan<sup>a</sup>, Yuma Morimoto<sup>a</sup>, Ryoichiro Ogumo<sup>a</sup>,  
Jiro Nakatani<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 大阪大学大学院工学研究科, <sup>b</sup> 東レ・ファインケミカル株式会社

<sup>a</sup> Graduate School of Engineering, Osaka University, <sup>b</sup> Toray Fine Chemicals Co. Ltd.

冷却可能な有機溶媒対応 in situ XAS 用冷却装置を用いて、低温でのみ観測可能な Ni(III)二核錯体の溶液 X 線吸収スペクトル (XAS) 計測を検討した。Ni K 吸収端 XAS 計測から、錯体 **1** はアセトン溶液中においても二核構造を保持していることがわかった。一方で、低温環境におけるセルからの液漏れや、冷凍装置内部の結露といった装置上の課題点が明らかとなった。

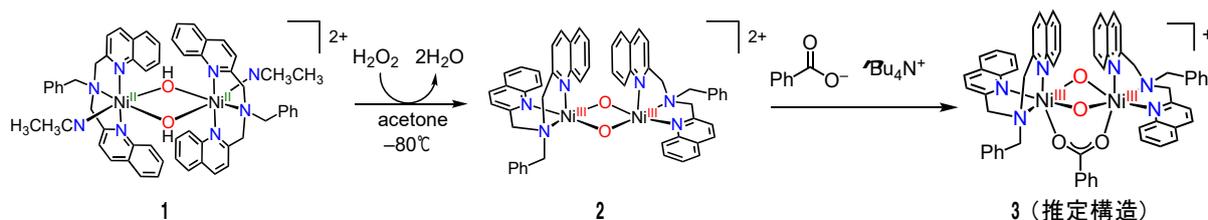
キーワード： XAS、透過法、ニッケル二核錯体、低温 in situ XAS

#### 背景と研究目的：

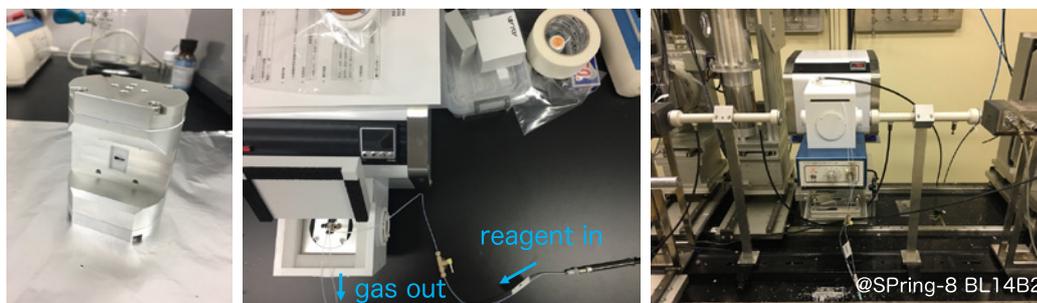
石油や天然ガスなどから得られるアルカン類の酸化反応は、ファインケミカルとしての価値を高めることができるため石油化学産業的に重要な反応である。一方で、アルカンは反応性が極めて低いことから、その変換は一般に難度の高い反応と認識されており、また苛烈な反応条件を必要とする場合が多いことから反応の制御が困難となることが多い。そのため、穏和な反応条件下でアルカンを効率的に酸化できる触媒を開発できれば、我が国の石油化学産業に大きなインパクトを与えることができると期待される。そのような高活性触媒を開発するにあたり、触媒活性サイトの構造、電子状態、反応性の相関を理解することは、触媒設計の手がかりを与えるため重要であり、特に分光学的な手法による電子状態・構造解析は重要である。

我々はアルカン類の酸化触媒に関して錯体化学の側面から研究開発を行ってきており、最近、二核構造を有するニッケル(III)錯体(**2**)がアルカン類の酸化反応に対して高い活性を有することを見出した (Scheme 1) <sup>[1]</sup>。また、**2** に対してカルボン酸塩を添加すると触媒活性が 100 倍程度向上することを見出している。そのため、その添加剤の効果および高反応性ニッケル錯体 **3** の構造と電子状態を明らかにすることができれば、より活性の高い触媒を開発するための設計指針が得られると期待される。これまでの検討で、ニッケル(II)錯体(**1**)に対して過酸化水素を作用させるとニッケル(III)錯体(**2**)に変換され、3 重項基底状態を持つ 5 配位ニッケル二核錯体となっていることを、単結晶 X 線解析や EPR 測定などから明らかにしている。しかしながら、錯体 **3** に関しては反応性が極めて高く、 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  でも徐々に分解することが UV-vis 測定からわかっている。そのため我々は、低温で実施可能な分光学的手法による構造解析を試みてきており、これまでに低温ラマンスペクトル測定などを実施してきたが、現段階では錯体構造に関する有意なデータは得られていない。加えて、ラマンスペクトルから取得できる構造情報は限定的であるため、構造に関する詳細な議論を行うためには、より直接的に局所構造に関する情報が得られる分光分析法の検討が必要であると考えた。

そこで本申請課題では、溶液中での局所構造を明らかにできる X 線吸収スペクトル (XAS) に着目し、我々がこれまでに開発してきた溶液 XAS 用低温装置<sup>[2]</sup>を用いることで、高反応性錯体 **3** の構造を明らかにできるのではないかと期待し実験を行った (Fig. 1)。



**Scheme 1.** Preparation of [Ni<sup>III</sup>(μ-O)(bqmba)]<sub>2</sub><sup>2+</sup> (**2**) and [(Ni<sup>III</sup>(μ-O)(bqmba))<sub>2</sub>(PhCO<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> (**3**)



**Fig. 1.** Pictures of in situ XAS cell for liquid and cooling system.

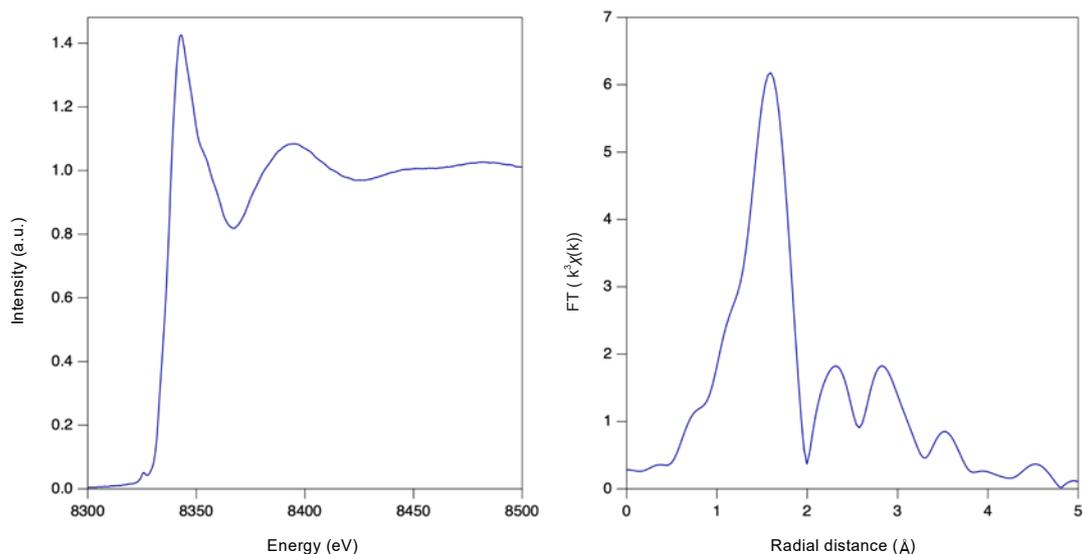
#### 実験：

独自に開発した有機溶媒対応の低温溶液セルおよび冷却装置を用いて Ni K 吸収端低温 in situ XAS 計測を産業利用ビームライン BL14B2 にて実施した。放射光の単色化には Si(111) 面を用いた。エネルギー軸は、Ni foil の吸収端の midpoint のエネルギーが 8333 eV となるように補正した。溶液セルの中にニッケル錯体 **1** (15 mmol/L, 6 mL) を入れ、上蓋を締結した後ビームラインに設置した低温装置にセットした。攪拌を継続しながら冷却を開始し、表示温度で -20 °C に到達した後、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の acetone/H<sub>2</sub>O 溶液 (1.2 equiv) をガスタイトシリンジに計りとり、PTFE の流路を介して溶液中に滴下した。5 分攪拌した後攪拌を停止し XAS 計測を行った。その後、攪拌を再開し -80 °C まで冷却し、PhCO<sub>2</sub>N(*n*-Bu)<sub>4</sub> の acetone 溶液 (1.2 equiv) をガスタイトシリンジに計りとり、PTFE の流路を介して溶液中に滴下した。10 秒攪拌した後攪拌を停止し速やかに XAS 計測を行った。

#### 結果および考察：

まず、ニッケル(II)錯体(**1**)の室温での溶液 XAS 計測を行った。O<sub>h</sub> 対称性を有する 3d 遷移金属錯体は、d-p mixing に由来するプリエッジピークは観測されないことが知られている<sup>[3]</sup>。一方で、錯体 **1** の XANES では 8325.8 eV に小さなプリエッジピークが観測された (Fig. 2)。そのためこのピークは 1s→3d の電気四重極遷移に帰属することができる。また、EXAFS では、配位子の窒素および架橋酸素に由来する第一配位圏のピーク (1.6 Å) に加えて、2.3 Å と 2.8 Å に二つのピークが観測された。2.3 Å のピークは配位子の炭素由来であり、2.8 Å のピークは Ni-Ni の散乱に由来すると考えられる。単結晶 X 線回折から得られた Ni-Ni 間距離は 3.09 Å であることから、錯体 **1** はアセトン溶液中においても二核構造を保持していることがわかった。

続いて低温 XAS 計測の検討を行ったが、-20 °C まで温度を下げたところセルから溶液の液漏れが発生することが判明し、今回のビームタイム内ではこれ以上の検討を実施することができなかった。



**Fig. 2.** Ni K-edge XANES and FT-EXAFS data of Ni complex **1**.

#### 今後の課題：

今回のビームタイムでは、ニッケル(II)錯体(**1**)の室温での溶液 XAS 計測を行う事はできたものの、XAS セルの液漏れのため低温 XAS 測定を行う事はできなかった。また、冬季に実施した場合には観測されなかった結露が観測されるなど、低温装置の現段階での課題も浮かび上がってきた。今後はセルの液漏れの原因を解明するとともに、低温装置に改良を施すことで完成度を高めていく予定である。

#### 参考文献：

- [1] 小雲諒一郎, 森本祐麻, 伊東 忍, 第 54 回酸化反応討論会 (1B-01)
- [2] 植竹裕太, 小澤 友, 松本一希, 本間徹生, 久保田浩司, 伊藤肇, 第 102 回日本化学会春季年会 (D203-3pm-03)
- [3] 山本 孝, X 線分析の進歩, **38**, 45–65 (2007),.