



金属錯体 (Mo および Ni) の EXAFS および XANES 測定

猪股 智彦, 片山 精, 和田 遥暉

名古屋工業大学大学院工学研究科 生命・応用化学専攻

キーワード：金属錯体, モリブデン, ニッケル

1. 背景と研究目的

金属錯体による触媒反応において、反応中間体の構造解析により反応メカニズムを推定することは重要である。本研究では、窒素分子活性化により得られた $\text{Mo}\equiv\text{N}$ 結合を有する Mo 錯体 ($[\text{Mo}\equiv\text{N}]$ 錯体) において、中心金属である Mo イオンの酸化数を決定するために、XANES 測定を行うことを第一の目的とした。また $[\text{Ni}(\text{cyclam})]$ 錯体による CO_2 還元反応における反応中間体の追跡に関して、溶液中での EXAFS 測定のサンプル調整法や濃度条件の検討を行うため、 $[\text{Ni}(\text{cyclam})]$ 錯体およびその 1 電子還元体を含む溶液を用いて、溶液中での EXAFS 測定を行うことを第二の目的とした。

2. 実験内容

反応中間体である $[\text{Mo}\equiv\text{N}]$ 錯体、また標準試料として $[\text{Mo}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{THF})_3]$ および $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{THF})_2]$ を用意し、各サンプルをグローブボックス内で窒化ホウ素 (BN) と混合、milling した後にフィルムシートに密封し、プレス機を用いて直径 1 cm のペレットを作成した。 $[\text{Ni}(\text{cyclam})]$ 錯体に関しては、電気化学的および化学的に還元した 1 電子還元体のアセトニトリル (AN) 溶液をポリスチレン (PS) 製のディスポセルに入れ、フィルムシートで密封した。

3. 結果および考察

Fig.1 に Mo を含む各サンプル ($[\text{Mo}\equiv\text{N}]$ 錯体、 $[\text{Mo}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{THF})_3]$ 、 $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Cl}_4(\text{THF})_2]$ 、および Mo 箔) の Mo - K 吸収端の XANES を示す。他のスペクトル測定で得られた結果から、 $[\text{Mo}\equiv\text{N}]$ 錯体の Mo 原子の形式酸化数は III 価あるいは IV 価が予想されたが、0 価である Mo 箔に近い結果となった。なお過去の類似錯体の文献において、Mo の酸化数に関わらず吸収端の立ち上がりはあまり変化しないことが報告されており、今後、測定した $[\text{Mo}\equiv\text{N}]$ 錯体の電子状態をより詳細に考察する必要がある。

また $[\text{Ni}(\text{cyclam})]$ 錯体の AN 溶液による EXAFS 測定では、解析が可能なレベルではあったが、固体状態に比べて十分な強度のデータは得られなかった。また、今回用いた封止法では、途中で溶液の色が変化したため、封止が不十分であることも判明した。これらの知見をもとに、溶液サンプルの調整法を改善する予定である。

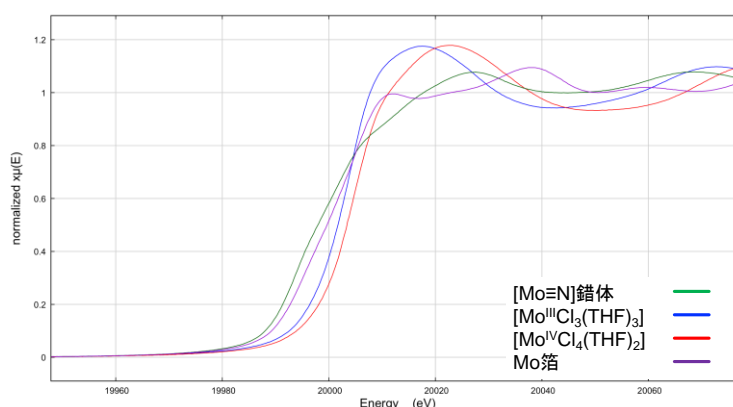


Fig.1 各サンプルの Mo - K 吸収端 XANES

4. 参考文献

1. C.E. Laplaza, M. J. A. Johnson, J. C. Peters, A. L. Odom, E. Kim, C. C. Cummins, G. N. George, I. J. Pickering, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 8623-8638.