

## 軟X線分光法を用いたアセチルアセトン-ニッケル(II)錯体の 電子状態に対する溶媒効果の研究

<sup>1</sup>広島大院理, <sup>2</sup>理研/SPring-8, <sup>3</sup>山口大院理工

○渡邊 建吾<sup>1</sup>, 信江 隆太<sup>1</sup>, 石原 知子<sup>2</sup>, 堀川 裕加<sup>3</sup>, 徳島 高<sup>2</sup>, 吉田 啓晃<sup>1</sup>

### Solvent effects on electronic states of acetylacetonate-nickel (II) complex using soft X-ray spectroscopy

○Kengo Watanabe<sup>1</sup>, Ryuta Nobue<sup>1</sup>, Tomoko Ishihara<sup>2</sup>,  
Yuka Horikawa<sup>3</sup>, Takashi Tokushima<sup>2</sup>, Hiroaki Yoshida<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Physical Science, Hiroshima University, Japan.

<sup>2</sup> RIKEN/SPring-8, Japan.

<sup>3</sup> Department of Physics and Informatics, Yamaguchi University, Japan.

**【Abstract】** Metal acetylacetonates are coordination complexes composed of acetylacetonates ( $C_5H_7O_2^-$ ; *acac*) and a central metal(M) ion. Both oxygen atoms in cis-enol form of *acac* bind to M to form some six-membered chelate rings. These complexes are generally soluble in an organic solvent and widely used as a catalyst, reagent of the NMR shift and so on. However, there are few studies on electronic states of the complex itself. Nickel(II) acetylacetonate complex has the formula  $Ni(acac)_2(H_2O)_2$  with six coordinates in  $O_h$  symmetry. Soft X-ray absorption spectra (SXAS) of Ni(II) acetylacetonate have been measured in liquid phase by changing the solvents of acetonitrile( $CH_3CN$ ), pyridine( $C_5H_5N$ ), diethylamine( $C_2H_5NHC_2H_5$ ), and so on. Analyzing the shape of SXAS at the O *K*-edge, it is suggested that the water of ligands detaches from a Ni complex. The shape of SXAS at the Ni *L*-edge indicates a high spin state of Ni in pyridine. This is ascribed to the substitution of ligands for pyridine from water.

**【序】** アセチルアセトン(AA)-金属錯体は、アセチルアセトン( $C_5H_8O_2$ )分子のエノール体から脱プロトンして生成したアセチルアセトナート( $C_5H_7O_2^-$ )が、2つの酸素原子を介して金属イオンとキレートを形成したものである。これらは一般に有機溶媒に可溶であり、オリゴマー化やヒドロシリル化、クロスカップリング反応などの触媒やNMRシフト試薬などとして広く用いられている。しかしながら、錯体そのものの電子状態に関する研究例は少ない。近年 100nm 程度の薄膜で真空と大気圧を仕切る窓材の普及により、軟X線を液体に照射して行う吸収測定が可能になり、様々な研究が行われている。分光された軟X線を用いることにより原子サイト選択的な励起を行い、中心金属と配位子の電子状態に関する知見をそれぞれ別個に得ることが可能である。錯体触媒の多くは有機溶媒に溶かして用いられるので、溶媒の種類によって溶媒効果が異なり、錯体の構造や電子状態が変化することも考えられるが、これらに関する知見も少ない。そこで、アセチルアセトン-ニッケル(II)錯体の軟X線吸収スペクトルの測定をいくつかの溶媒環境下で行って、電子状態に及ぼす溶媒効果について調べた。

**【実験】** 実験は SPring-8 の軟X線ビームライン BL17SU で行った[1,2]。末端に設置されている 100nm 厚の窒化ケイ素窓で真空側と仕切られた溶液セルに、試料を入れて送

液ポンプで循環させた。アンジュレーター放射を分光して試料に照射し、試料の前面に設置されたフォトダイオードで全発光を測定して酸素内殻およびニッケル内殻吸収スペクトルを得た。窒化ケイ素窓に定常的に付着している酸化物の寄与はスペクトルから差し引いた。アセチルアセトン-ニッケル(II)錯体の市販品は2水和物になっており、追加の精製はせずに、アセトニトリル、ジエチルアミン、ピリジンなどに溶かした。溶液濃度は0.02~0.05 mol/Lで測定した。

### 【結果・考察】

Fig. 1 に酸素 1s 領域の X 線吸収スペクトル(XAS)を示す。アセチルアセトン(AA)純液のスペクトルは孤立分子のスペクトルと良く似ているが、固体試料は2水和物  $[\text{Ni}(\text{II})\text{acac}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  なので配位子である水分子の吸収スペクトルに起因すると思われる 534eV 付近に肩構造が現れた。この特徴はジエチルアミン(DeA)やアセトニトリル(AN)溶媒中でも見られるが、ピリジン(Pyr)中では観測されなかった。むしろ AA 純液のスペクトルと近い形状になっており、このことから Ni 錯体から配位子の水が脱離していることが示唆された。Fig.2 にニッケル 2p 領域の XAS を示す。Ni(II)  $3d^8$  錯体は高スピン( $O_h$ )と低スピン( $D_{4h}$ )の2つの構造を取ることが知られているが  $L_3$  ( $2p_{3/2} \rightarrow 3d$ ) と  $L_2$  ( $2p_{1/2} \rightarrow 3d$ ) の各遷移に起因する2本ずつのピークが観測され、典型的な高スピン錯体のスペクトル形状を示した。 $2p^5 3d^9$  電子配置による多重項分裂によりピークが分裂する。同様の  $O_h$  立体構造を採るニッケルオキサラトの結果[3]ともよく一致している。比較のために測定した塩化ニッケル  $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$  と比べると  $L_3$  ピークのエネルギー値に若干のシフトが観測されているものの、Ni 領域では顕著な溶媒依存性は観測されなかった。 $O_{1s}$  領域での結果からピリジン(pyr)中で配位子の水分子が脱離していることが示唆されていたが、そのまま何も配位しなかった場合には4配位の  $D_{4h}$  構造に変化する。すると  $L_3, L_2$  とともに単一のピークになり、エネルギーもシフトする。しかしながら、ピリジン中에서도依然として高スピン状態を維持していることから、水分子の代わりに結晶場分裂のパラメータ  $\Delta_o$  の値のより大きいピリジン分子が配位して  $O_h$  構造を保っていると考えられる。Ni-AA 錯体の  $d-d$  遷移による可視吸収スペクトルの結果でもピリジン(pyr)中では他の溶媒中と比べてブルーシフトしているので、このことから結晶場分裂のパラメータ  $\Delta_o$  の値が大きいことが支持される。

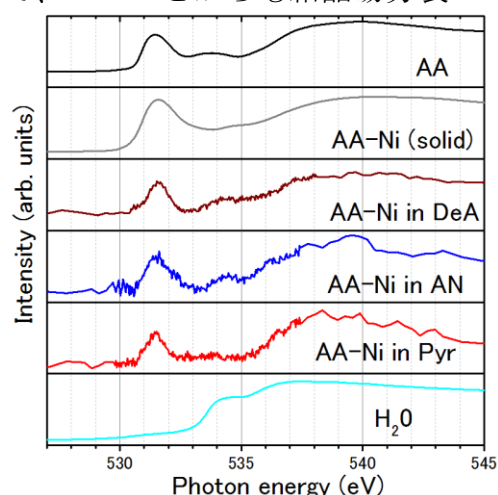


Fig. 1. O 1s XAS by total fluorescence yield measurements.

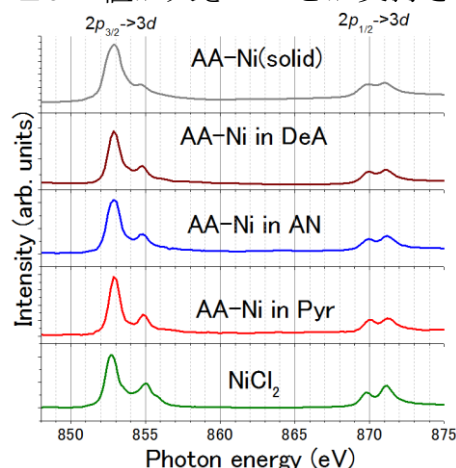


Fig. 2. Ni 2p XAS by total fluorescence yield measurements except for AA-Ni(solid). Drain current is measured for solid sample.

### 【参考文献】

- [1] T.Tokushima *et. al.*, *Chem.Phys.Lett.*, **460** (2008) 397.
- [2] T.Tokushima *et. al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **82** (2011) 073108.
- [3] G. van der Laan *et. al.*, *Phys. Rev.* **B37** (1988) 6587.