

**N-ヘテロサイクリックカルベンを支持配位子にもつ
ニッケルカルボニル錯体の電子状態・局所構造評価
XAFS Study on the Electronic State and Local Structure of Nickel Carbonyl
Complexes Bearing N-heterocyclic Carben as an Auxiliary Ligand**

植竹 裕太^a, 星本 陽一^a, 柴垣 芙季^a, 吉田 泰隆^a, 中谷 仁郎^b, 櫻井 英博^a
Yuta Uetake^a, Yoichi Hoshimoto^a, Fuki Shibagaki^a, Yasutaka Yoshida^a, Jiro Nakatani^b, Hidehiro Sakurai^a

^a 大阪大学大学院工学研究科, ^b 東レ・ファインケミカル株式会社
^a Graduate School of Engineering, Osaka university, ^b Toray Fine Chemicals Co. Ltd.

一酸化炭素の吸脱着挙動を示すニッケルカルボニル錯体に関して、反応効率の違いの由来を明らかにするため、放射光 XAS を用いた局所構造解析を行なった。配位子構造のわずかな違いによる EXAFS 振動の振幅の変化が観測され、デバイ・ワラー因子と触媒活性が相関することが示唆された。また、XANES スペクトルのプリエッジピークは配位子の対称性を反映し、かつ吸収端のケミカルシフトにも違いが観測された。

キーワード： XAFS、透過法、N-ヘテロサイクリックカルベン、ニッケルカルボニル錯体

背景と研究目的：

一酸化炭素(CO)は有用なフィードストックであり、その効率的な分離・精製技術の開発は産業的に重要な課題の一つである。これまで物理吸着による混合ガスからの CO 分離手法として、多孔性材料を利用した手法が検討されてきた。一方で、化学吸着を利用した CO の吸脱着反応は、CO との親和性が低い高原子価な金属錯体の粉末・結晶を用いた例が知られている。これらの系における CO の脱着過程は一般に、減圧下における加熱条件 (80~150 °C) が必須であるため、エネルギー消費の観点からより穏やかな条件での駆動系の開発は重要である。より低原子価の金属錯体を用いた反応系は CO の分離効率を向上させると期待されるものの、過激な脱着条件が必要な既存系では反応の制御が困難である。そのため、圧力変動のみで駆動する低原子価金属錯体への CO の可逆的吸脱着反応系の開発は挑戦的であり、配位子や反応系の設計に立脚した新たな戦略が求められる。

そのような背景のもと、我々が独自に開発した一つの窒素部位にホスフィノイル基を有する N-ヘテロサイクリックカルベン配位子(PoxIm)[1]を支持配位子にもつニッケルカルボニル錯体が、CO の分圧変化のみを駆動力にする吸脱着挙動を示すことを見出した。すなわち、イオン液体を分散剤として用い、ジカルボニル錯体とトリカルボニル錯体の可逆的な変化が、CO 雰囲気および減圧条件という環境変化に応じて進行する。本反応は室温条件において作動することから、圧力変動のみで駆動する CO の可逆的吸脱着反応を達成する分子として有望であると考えている。その吸脱着効率は、カルベン配位子の骨格に二重結合を持つもの(PoxIm)と単結合で構成されるもの(SPoxIm)とで大きく変化することがわかっており、SPoxIm のほうが PoxIm に比べて 5 倍程度高い脱着効率を示すことがわかっている。現在のところ、SPoxIm 配位子の高い柔軟性のためリンオキシド部位のニッケルへの配位が円滑に起きるため考えている一方で、配位子の変化がニッケルの電子状態に摂動を与えていることも想定される。そこで上述した反応性の違いの由来を実験的に解釈するための端緒を得るため、放射光 XAS 計測による錯体構造の評価を行なった。

実験：

ニッケルカルボニル錯体は酸素・水分に対して不安定であるため、サンプルの調製は全てグローブボックス中で行った。ニッケル錯体に適切な量の窒化ホウ素を加え 30 分以上混合した。得られた粉体を直径 10 mm のペレットに成型し、ガスバリア袋に入れ密閉したものをグローブボックスから取り出し速やかに XAS 計測を行った。XAS 計測は BL14B2 ビームラインで行い、室温、透

過法で Ni K 吸収端を測定した。X 線の単色化には Si(111)面の二結晶分光器を用いた。エネルギー軸は、Ni foil の吸収端の中点が 8333 eV になるように校正した。

結果および考察：

CO の吸脱着効率の由来を明らかにするため、配位子として PoxIm および SPoxIm をもつトリカルボニル錯体の Ni-K 吸収端 XAS 計測を実施した。これらの EXAFS を比較すると、Ni-C に対応する第一配位圏(1.3 Å)と Ni-O に対応する第二配位圏(2.5 Å)のピーク強度はともに SPoxIm Ni(CO)₃ の方が小さくなることがわかった(Fig. 1)。これら二つの錯体は同じ数、同じ種類の配位子を有していることから、このピーク強度の差はデバイ・ワラー因子によるものであり、それは配位子の二重結合の有無といった非常に小さな差異に由来するものであると考えられる。すなわち、SPoxImNi(CO)₃ の Ni-CO に対応する散乱は PoxIm Ni(CO)₃ に比べてより大きなデバイ・ワラー因子を有していると考えられ、これは固体状態における Ni-CO 結合の disorder が大きいことを意味している。この結果は、SPoxImNi(CO)₃ の脱離過程の効率が高いことと一致する。

また、XANES のプレエッジのピーク高さは SPoxIm Ni(CO)₃ の方が高くなり、SPoxIm 配位子の対称性の低さを反映する結果となった (Fig. 2)。加えて、 $\mu\tau=0.5$ での吸収端のエネルギーは SPoxIm Ni(CO)₃ の方が見かけ上 1 eV ほど低エネルギー側に観測されたことから、配位子の違いによって構造に加えて電子状態も変化している可能性も示唆された。一方で、赤外吸収スペクトルの Ni-CO 伸縮振動の波数や DFT 計算といった別の手法から推定した電子密度は両配位子間で大きな違いは観測されないことから、現在のところデバイ・ワラー因子の違いは主に構造に由来するものであると考えている。

今後の課題：

今回実施した固体状態での測定では、デバイ・ワラー因子の差異が静的なものであるか動的なものであるかは判別できなかった。これを明らかにするためには、溶液中での XAS 計測を行うことで静的なデバイ・ワラー因子の項をキャンセルすることができると考えており、今後実施していきたいと考えている。また、電子密度に関してより詳細な情報を取得するため Ni L 吸収端の XAS 計測を行う予定である。トリカルボニル錯体は減圧条件で脱 CO が進行するのでヘリウムパスを用いた実験実施を計画している。

参考文献：

[1] Y. Hoshimoto, S. Ogoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 327–338.

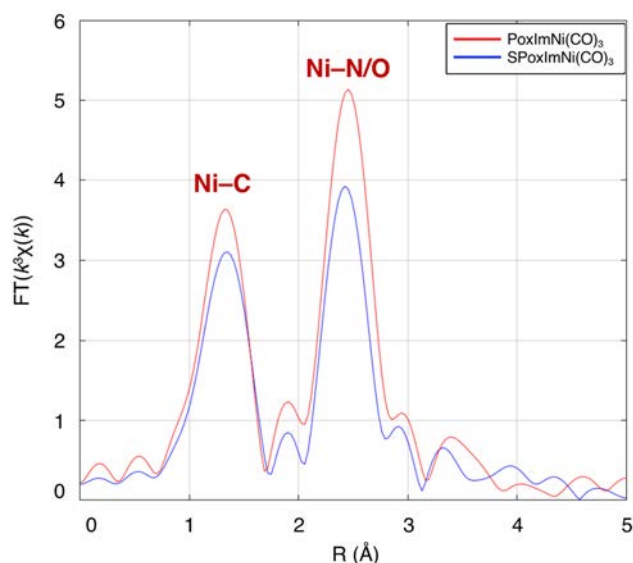


Fig. 1. k^3 -weighted FT-EXAFS of PoxImNi(CO)₃ and SPoxImNi(CO)₃

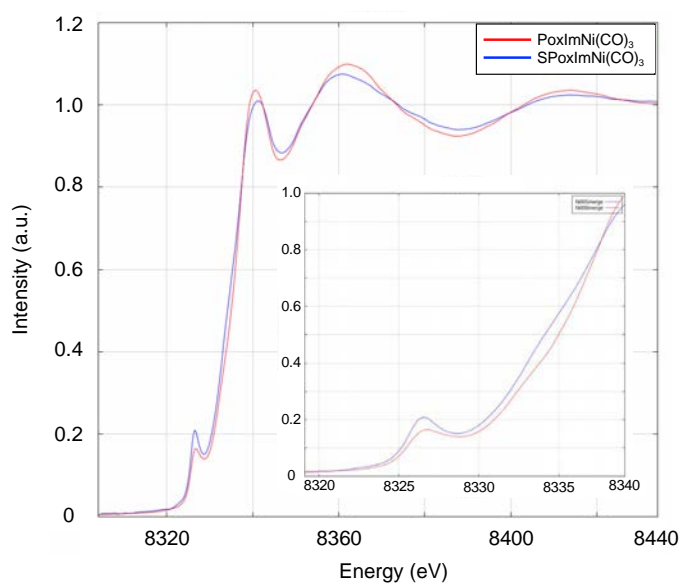


Fig. 2. XANES spectra of PoxImNi(CO)₃ and SPoxImNi(CO)₃