

(様式第5号)

Ru(III)-oxyl 錯体および Ru(V)=NH 錯体の XANES および EXAFS 測定 XANES and EXAFS Measurements of Ru^{III}-oxyl and Ru^V=NH Complexes

石塚智也・下山祥弘・牧野美咲・小島隆彦

Tomoya Ishizuka, Yoshihiro Shimoyama, Misaki Makino, Takahiko Kojima

筑波大学数理物質系

Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

トランス影響の強い N-ヘテロ環状カルベン(NHC)配位子を有するルテニウム(III)-オキシル錯体の溶液中の XANES 測定を行った結果、K 吸収端の位置がルテニウム(III)-アクア錯体に近かったことから、中心金属の価数が、推定通り+3 価であることが示された。また、ルテニウム(II)-アンミン錯体をプロトン共役電子移動(PCET)により酸化して得たルテニウム(V)-イミド錯体についても XANES 測定を行った結果、K 吸収端の位置がルテニウム(III)-アンミン錯体に比べて、高エネルギーシフトしていた。したがって、ルテニウム中心の価数は+5 であることが支持された。

(English)

XANES measurements of a Ru^{III}-oxyl complex, which has an N-heterocyclic carbene ligand exerting strong *trans*-influence, indicate that the metal center is in the +3 oxidation state. In addition, the high energy shift of the near-edge structure in the XANES spectrum of a Ru^V=NH complex suggests that the metal center is in the +5 oxidation state.

2. 背景と目的

高原子価金属-オキシ錯体を活性種に用いた酸化反応は、広く研究されている。金属-オキシ錯体では、金属とオキシ配位子との間に二重結合が形成されている。一方、オキシ錯体と等価体の関係にあるオキシル錯体は、金属と酸素間の結合が単結合性を有し、末端酸素原子上のラジカル性が強いことが知られている。しかし、オキシル錯体は不安定であり、オキシル錯体の反応性の検討や分光学的知見を得ることは困難だった。最近、我々は、トランス影響の強いN-ヘテロ環状カルベン(NHC)配位子を、アクア配位子のトランス位に導入した新規ルテニウム(II)錯体を合成し、その2電子酸化体が、ルテニウム(III)-オキシル錯体であることを、共鳴ラマンスペクトル測定などから見出した。しかし、ルテニウム中心の酸化数を確定するデータがないため、XANES測定を計画した。

また我々は、ルテニウム(II)-アンミン錯体をプロトン共役電子移動(PCET)により酸化することで、ルテニウム(V)-イミド錯体を得ることに成功し、基質酸化反応性を明らかにした。しかし、ルテニウム(V)-イミド錯体についても、ルテニウム中心の酸化数が十分に検証されておらず、XANES測定によるルテニウム中心の価数の決定を計画した。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

本実験課題の目的は、ルテニウム(III)-オキシル(Ru^{III}-O[•])錯体およびルテニウム(V)-イミド(Ru^V=NH)錯体（図1）という、新規な電子状態を示し、酸化活性種としても有用な錯体の中心金属の酸化数の検証である。ルテニウム(IV)-オキシ錯体のRu-K端吸収は、ルテニウム(II)-アクア錯体と比べて、2 eV程度、高エネルギー側にシフトすることが報告されている [1]。しかし、ルテニウム(III)-

オキシル錯体では、中心金属の形式的な酸化数が低いいため、Ru-K端吸収のエネルギーシフトは小幅にとどまると予想される。実験に当たっては、測定直前にルテニウム(II)-アクア錯体を二電子酸化して調整したルテニウム(III)-オキシル錯体の溶液を、錯体の不安定性を考慮してサンプルセルに注入した直後に $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、XANESスペクトルを蛍光法で測定した。

一方、ルテニウム(V)-イミド錯体では、Ru-K端吸収は対応するルテニウム(V)-アンミン錯体に比べて、大きなエネルギーシフトを示すと予想される。実験に当たっては、測定直前にルテニウム(II)-アクア錯体を三電子酸化して調整したルテニウム(V)-イミド錯体の溶液を、サンプルセルに注入した直後に $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、XANESスペクトルを蛍光法で測定した。

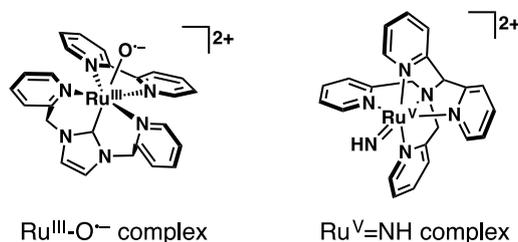


図1.測定したルテニウム錯体の分子構造。

4. 実験結果と考察

ルテニウム-アクア錯体の水溶液中における XANES スペクトル測定では、ルテニウム中心の酸化数が、+2 価から+3 価に増大するにつれ、吸収端の高エネルギーシフトが観測された。しかし、1 電子酸化したときに見られたシフトに比べ、過剰量の CAN を添加して 2 電子酸化した際のエネルギーシフトは比較的小さく、2 電子酸化してもルテニウム中心の酸化状態は+3 価に非常に近い状態を維持していることが分かった (図 2 (a))。したがって、ルテニウム(II)-アクア錯体の 2 電子酸化体は、ルテニウム(III)-オキシル錯体であることが示唆された。

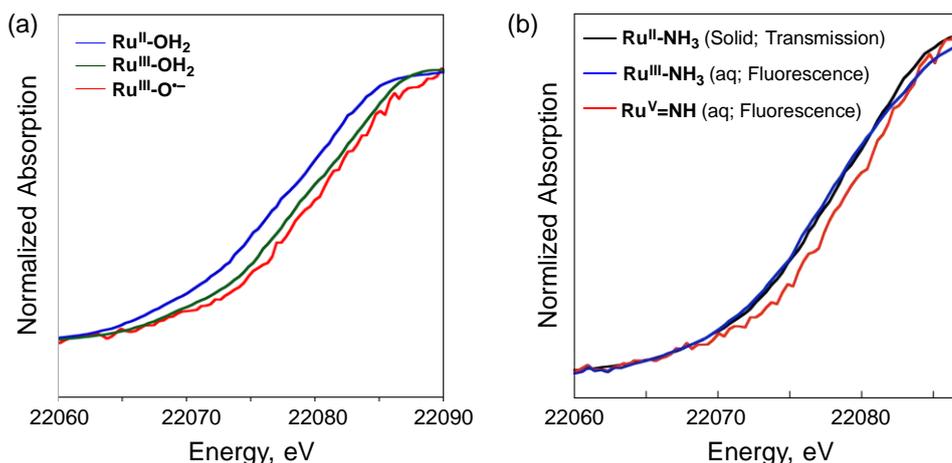


図2. Ru^{III}-O⁻錯体(a)およびRu^V=NH錯体(b)の水溶液中におけるスペクトル。

またルテニウム(V)-イミド錯体の水溶液を用いた XANES 測定によって、Ru の K 端のエネルギーが、原料の Ru(II)-アンミン錯体や、一電子酸化した Ru(III)-アンミン錯体よりも高エネルギー側にシフトしており、イミド錯体中の Ru 中心が+5 価であるという推定が支持された (図 2 (b))。

5. 今後の課題

N-ヘテロ環状カルベン(NHC)配位子を有するルテニウム(III)-オキシル錯体と、ルテニウム(II)-アンミン錯体をプロトン共役電子移動(PCET)により酸化して得たルテニウム(V)-イミド錯体に関して、溶液中の XANES 測定により、中心金属の価数を決定した。今後は、これら二種の錯体の溶液中での EXAFS 測定を行い、中心金属と配位子の結合距離を決定したい。

6. 参考文献

[1] Pushkar, Y.; Moonshiram, D.; Purohit, V.; Yan, L.; Alperovich, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11938.

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

該当なし

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

ルテニウム錯体、XANES 測定

9. 研究成果公開について

① 論文 (査読付) 発表の報告

(報告時期: 2016 年 12 月)