

# 金属-硫黄結合を有する機能性金属錯体の X線吸収スペクトル X-ray Absorption Spectroscopy of Functional Metal-Sulfur site in Inorganic Material

山口峻英<sup>1</sup>, 西川浩之<sup>1</sup><sup>1</sup>茨城大学 理学部

〒310-8512 水戸市文京 2-1-1

Takahide YAMAGUCHI<sup>1,\*</sup> and Hiroyuki NISHIKAWA<sup>2</sup><sup>1</sup>College of Science, Ibaraki University

2-1-1 Bunkyo, Mito, 310-8512, Japan

## 1 はじめに

金属-硫黄結合は、酵素活性、触媒、電子移動の機能の中心としてタンパク質、鉱物、金属錯体等に広く見出される(図 1)。金属-硫黄結合が機能発現にどのように関与しているのか、中心金属と配位子の構造および電子状態との相関を系統的に調べるために、本課題では、金属タンパク質に加え、分子性導体等の機能材料となるジチオレン型配位子を有する金属錯体(図 2) [1]の構造と電子状態を X線吸収分光法によって調べた。

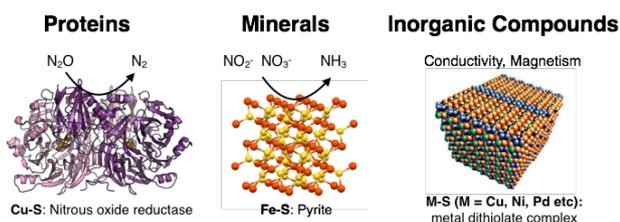


図 1 : 金属-硫黄結合をもつタンパク質、鉱物、機能性無機物質の例

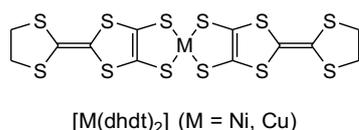


図 2 : [M(dhdt)<sub>2</sub>] (M = Ni, Cu)の分子構造

## 2 実験

銅-硫黄結合をもつ金属タンパク質の X線吸収スペクトルの収集を Photon Factory の BL12C で試みたが、本実験セットアップ内では有用でデータが得られなかった。金属-ジチオレン骨格を有する (TBA)[M(dhdt)<sub>2</sub>] (M = Ni, Cu, TBA = tetra-*n*-butylammonium) およびその電解酸化体 [M(dhdt)<sub>2</sub>] を合成し、X線吸収スペクトルを Photon Factory BL 9C の標準セットアップ内 (透過) で収集した。

## 3 結果および考察

[Ni(dhdt)<sub>2</sub>] の X線吸収スペクトルにおいて、XANES (図 3、左) の吸収端の立ち上がりは Ni<sup>2+</sup> と

Ni<sup>0</sup> の中間的なエネルギーであり、[Ni(dhdt)<sub>2</sub>] の酸化前の錯体である (TBA)[Ni(dhdt)<sub>2</sub>] と比べて変化は見られなかった。

[Ni(dhdt)<sub>2</sub>] と (TBA)[Ni(dhdt)<sub>2</sub>] の EXAFS (図 3、右) の第一近接ピークは、Ni-S の配位距離に対応すると考えられる。Feff で計算したパスをフィッティングして Ni-S の距離は求めたところ、それぞれ 2.18 Å、2.17 Å であることが判明した。これらのことから、Ni の酸化数と周辺構造は、錯体の酸化前後で変化していないことが明らかになった。以上のことから、(TBA)[Ni(dhdt)<sub>2</sub>] の酸化では、中心金属が酸化されるのではなく、ジチオレン配位子が酸化されていることが明らかとなった。つまり、配位子中のジヒドロテトラチアフルアレン部位が 1 電子酸化されていることと対応し、このことは (TBA)[Ni(dhdt)<sub>2</sub>] が非伝導性であるのに対し、[Ni(dhdt)<sub>2</sub>] が電気伝導性を示すことと整合する。

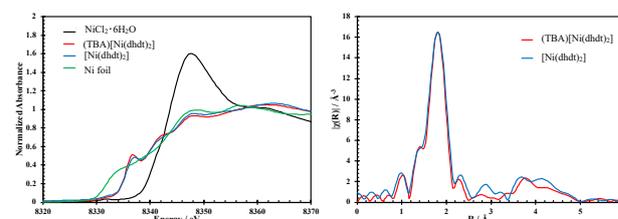


図 3 : [Ni(dhdt)<sub>2</sub>] 錯体の XANES (左) と EXAFS (右)

## 4 まとめ

[Ni(dhdt)<sub>2</sub>] 錯体の金属 K 吸収端の X線吸収スペクトルを測定し、金属近傍の構造・電子状態が錯体の酸化状態によって変化しないことが判明した。今後、[Ni(dhdt)<sub>2</sub>] の詳細な電子状態を明らかにするため、硫黄 K 吸収端による検討を行うとともに、中心金属が異なる [Cu(dhdt)<sub>2</sub>] の電子状態と比較するため、[Cu(dhdt)<sub>2</sub>] の X線吸収スペクトル測定を行う予定である。

## 参考文献

[1] H. Nishikawa *et al*, *Polyhedron*, **28**, 1634 (2009)

\* takahide.yamaguchi.qbs@vc.ibaraki.ac.jp