

課題番号：2203011F

B L 番号：11

(様式第 5 号)

熱応答性二次元配位高分子の温度可変粉末 X 線構造解析
Variable temperature powder X-ray diffraction measurements for two-dimensional coordination polymers

岩井 優大・大谷 亮
Yudai Iwai, Ryo Ohtani

九州大学院理学府化学専攻
Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）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（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

本申請課題では、Ni-K 端の温度変化 XAFS 測定を通して低結晶性二次元層状化合物である $\text{NiPd}(\text{CN})_4$ (**NiPd**) の結晶構造の解明を目的とした。前駆体である水和状態から開始し、300 – 500 K の温度範囲で測定を行ったところ、温度上昇に伴う水和数の減少によって post-edge 領域に変化が見られ、Ni と N の結合長の変化、および配位数の減少が確認された。EXAFS 領域の解析からも第一配位圏である Ni と N、第二配位圏である Ni と C の距離の変化が観測された。今後、Pd-K 端の測定を行い、Ni-C-N-Pd の両側からの結合情報を基に構造を解明していく予定である。

(English)

In this work, we investigated a crystal structure of $\text{NiPd}(\text{CN})_4$ (**NiPd**) which is a two-dimensional layered compound with low crystallinity by variable-temperature Ni-K edge XAFS measurements. The XANES region indicated an expansion of coordination length and a reduction of coordination number around Ni centers with temperature rising. Moreover, EXAFS showed the change of distances of the first and the second coordination sphere of Ni atom. We are going to measure Pd-K edge XAFS at the next time to reveal the structure of **NiPd**.

2. 背景と目的

プルシアンブルー (PB) は古くから知られるメタルシアニドであり、1970 年に構造解析がなされて以降、その類縁体である PBA を含め、ガス貯蔵体や、電極など幅広く研究が展開されてきた。このような多様な物性は構築素子だけでなく、骨格内のアルカリ金属イオンの配列や、構造欠陥といった PBA の構造が寄与していると考えられており、近年ではその構造複雑性に関する研究も展開されている。本研究では二次元層状化合物でありながら、面内にひずみを持った新規メタルシアニドである $\text{NiPd}(\text{CN})_4$ (**NiPd**) を合成し、その構造解析を目的とした。**NiPd** は結晶性が低く、また、構造歪みの影響で対称性も低いため、X 線回折のみで構造決定をすることが極めて困難であるが、XAFS 測定から得られる情報を組み合わせることで可能になると考えている。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

NiPd の粉末と窒化ホウ素を混合し、直径 10 mm のペレットを作成し、測定サンプルとした。300 – 500 K の温度範囲で 50K ごとに測定を行った。また、**NiPd** の前駆体である $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の粉末を同じく窒化ホウ素と混合し、直径 10 mm のペレットを作成した。300 K から 500 K まで平均 2.7

K/min で測定を行い、水和数の減少に伴う構造変化の評価を行った。

4. 実験結果と考察

測定データを解析することで XANES 領域、EXAFS 領域のスペクトルを得た。NiPd について、Ni の第一、第二配位圏である N、および C との結合距離は温度上昇によってわずかに伸長していることが確認できた (Fig. 1)。また、事前に行っていた磁気測定や水の吸着測定から NiPd 中の Ni は異なる 2 種類の配位形態が存在していることが確認されていたが、XANES スペクトルの pre-edge 領域に $1s \rightarrow 4p$ に相当する肩が見られることから、そのうちの一方は平面四配位型であることが分かった。

Ni(H₂O)₂(CN)₄·4H₂O に関する測定では、XANES スペクトルの post-edge 領域において、昇温に伴う振幅の減少から配位数が減少しているとともに、ピークの高エネルギー側へのシフトから Ni 周りの結合長が伸びたことが確認できた (Fig. 2)。わずかな変化ではあるが、これは R-space の解析結果とも一致している。

以上の結果から、結晶性と対称性がともに低い NiPd 中の Ni 周りの構造について議論することが可能になった。今後、Pd-K 端についても測定を行うことで構造の基本単位である Ni-N-C-Pd について詳細なモデルを組み上げる必要がある。

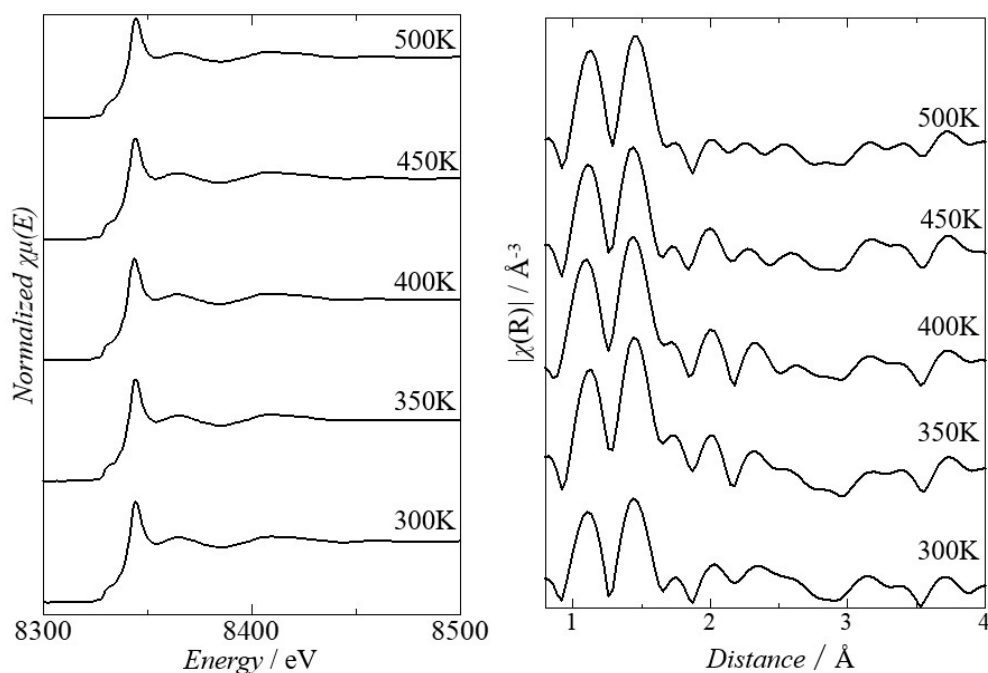


Fig. 1 NiPd の XANES、EXAFS スペクトル

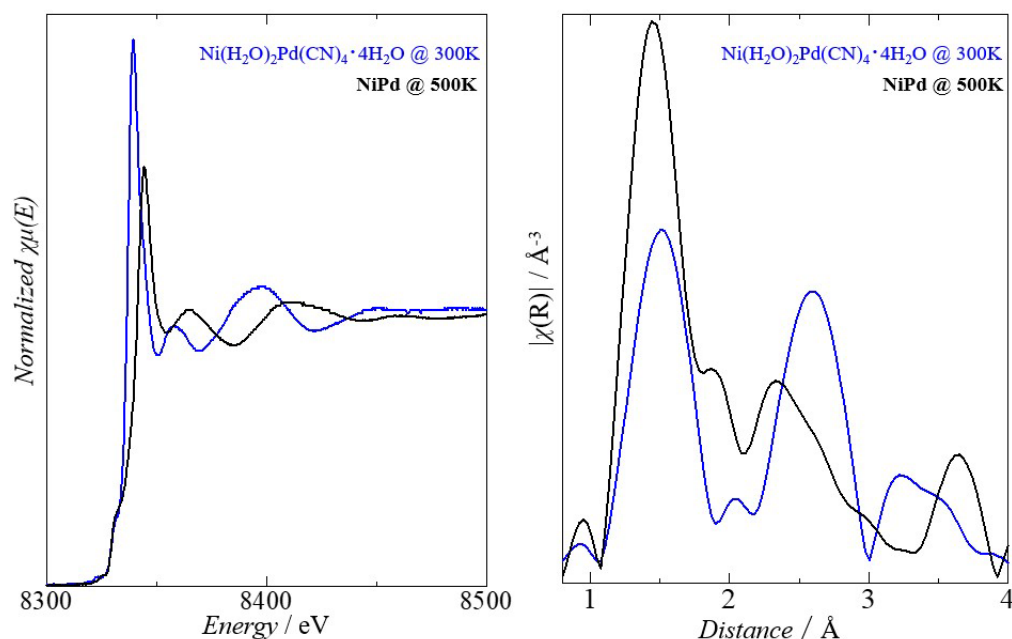


Fig. 2 NiPd と Ni(H₂O)₂Pd(CN)₄·4H₂O の XANES、EXAFS スペクトル

5. 今後の課題

Pd-K 端の XAFS 測定を行い、構造の基本単位である Ni-N-C-Pd の両側からの情報を得る。これらと粉末回折測定の結果を組み合わせ、Rietveld 法による構造解析を行う。

6. 参考文献

1. R. Ohtani, H. Matsunari, T. Yamamoto, K. Kimoto, M. Isobe, K. Fujii, M. Yashima, S. Fujii, A. Kuwabara, Y. Hijikata, S. Noro, M. Ohba, H. Kageyama, S. Hayami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 19254.
2. R. Ohtani, J. Yanagisawa, H. Matsunari, Masaaki Ohba, L. F. Lindoy, S. Hayami, *Inorg. Chem.*, **2019**, *8*, 12739.
3. Jhon Cattermull, Mauro Pasta and Andrew L. Goodwin, *Mater. Horiz.*, **2021**, *8*, 3178.

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)

今後執筆予定

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)

シアノ架橋化合物、二次元層状化合物、構造複雑性

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 2025年 3月)