

課題番号：2210104F

BL番号：07

(様式第5号)

平面四配位型二次元配位高分子の XAFS 測定を用いた構造解析
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、Pd-K 端の XAFS 測定を通して低結晶性二次元層状化合物である NiPd(CN)₄ の結晶構造の解明を目的とした。前回測定した Ni-K 端のスペクトルと比較したところ、Ni-Pd 間に相当するピークはおおよそ同じ位置に現れた。一方で、C や N に相当するピークはその位置や対称性に違いが見られた。これによって、NiPd(CN)₄ 中では、Pd(CN)₄ ユニットが二次元シートに対して傾いていることが示された。

(English)

The purpose of this project is to elucidate the crystal structure of NiPd(CN)₄, a low-crystalline two-dimensional layered compound, through XAFS measurements at the Pd-K edge. Compared with the previously measured Ni-K edge spectrum, the peaks corresponding to the distance of Ni-Pd appeared at approximately the same positions. On the other hand, the peaks corresponding to C and N were different in position and symmetry. This indicates that in NiPd(CN)₄, the Pd(CN)₄ unit is tilted against the two-dimensional sheet.

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 NiPd(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。なお、加熱はHeガスフロー下で行った。

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。前回測定した Ni-K 端の結果と EXAFS 領域のスペクトルを比較検討したところ(Fig. 1)、いずれのスペクトルにも 4.5–5Å

に Ni-Pd 間に相当するピークが現れた。その一方で、第一、第二配位圏に相当する C や N に対応するピークにはいくつかの相違点が見られた。まず、Ni-K 端では C や N に対応するピークは左右非対称であったが、Pd-K 端ではいずれも左右対称であった。さらに、そのピーク位置から各原子間距離を計算しても、つじつまが合わない。ただし、これは各原子が直線状に並んでいると想定した場合である。つまり、NiPd においては Ni-N-C-Pd が直線状には並んでおらず、Pd(CN)₄ が二次元シートに対して傾いていることが示された(Fig. 2)。この結果は磁気測定や固体反射測定など、他の測定結果とも整合性が取れている。

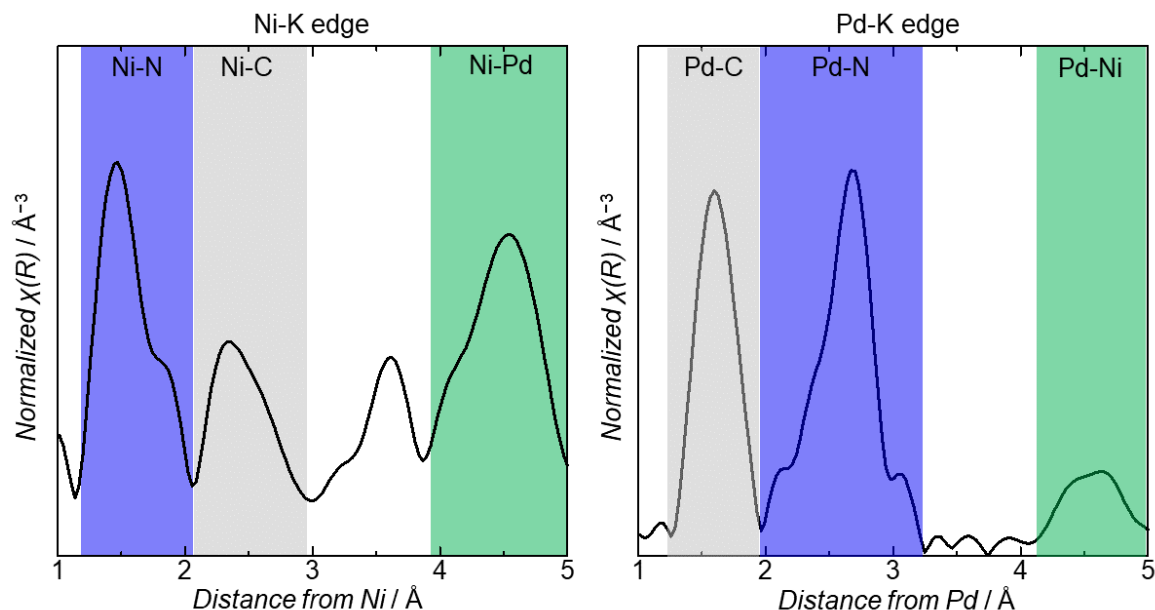


Fig. 1 NiPd の Ni-K 端、および Pd-K 端の EXAFS スペクトル

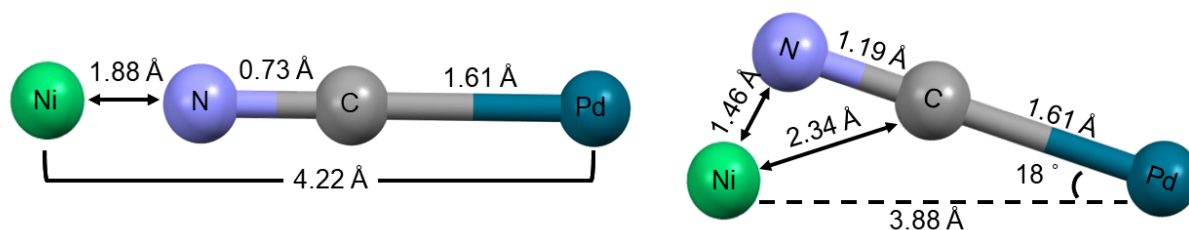


Fig.2 NiPd 中の Ni-N-C-Pd の配列

5. 今後の課題

今回の測定で得た情報を粉末回折測定の結果と組み合わせ、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： 2024年 3月）