

九州シンクロトン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：2405017P

B L 番号：11

(様式第 5 号)

新規プルシアンブルー類縁体の合成法開拓

The investigation of synthesis for novel Prussian Blue Analogues

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）

本申請課題では新規プルシアンブルー類縁体である $A_xNiNi(CN)_{4+x}$ ($A = Na, K$) における Ni の配位環境を調査することを目的とした。この化合物は従来のプルシアンブルー類縁体とは異なる方法で合成しており、CN 基の向きがランダムになっていることが想定される。そこで、XANES スペクトルとそのシミュレーションから CN 基の向きの決定を目指す。

(English)

The purpose of this project was to investigate the coordination environment of Ni in a new Prussian blue analog, $A_xNiNi(CN)_{4+x}$ ($A = Na, K$). This compound was synthesized by a different method from the conventional synthetic method, and it is assumed that the orientation of the CN groups is random. Therefore, we aim to determine the orientation of CN groups from XANES spectra and its simulation.

2. 背景と目的

プルシアンブルー類縁体 ($A_xM[M(CN)_6]$; A =アルカリ金属、 M, M' = 遷移金属) は金属イオンとシアノ基のみから構築される配位高分子の一種である。多様な金属イオンを用いて合成することが可能であり、金属イオン種に応じて磁性体や電極、ガス貯蔵体などさまざまな物性を発現するため、多様な分野への応用が期待されている。従来のプルシアンブルー類縁体は分子ユニット $[M'(CN)_6]^{n-}$ ($n = 3, 4$) と金属イオン M^{m+} ($m = 2, 3$) の無機塩の水溶液を混ぜ合わせる共沈法によって合成される。合成の簡便さは魅力の 1 つであるものの、 $M'(CN)_6$ の配位形態を安定してとることができない Ni 等の金属種を用いた化合物は合成できないという制限もある。金属イオン種がプルシアンブルー類縁体の物性を決定する重要な要因であるため、プルシアンブルー類縁体の組成をより多様化することが必要である。そこで本研究では、より汎用的な合成法の開拓を目指し分子ユニットを用いない合成法を考案した。金属イオンの無機塩と KCN の水溶液を原料とし高温で反応させることで、不安定な配位形態の金属ノードを含有したプルシアンブルー類縁体の合成を試みた。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

本研究では、未知のプルシアンブルー類縁体である $\text{NiNi}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の合成を目指した。

KCN の水溶液を 373 K に加熱し、ここに $\text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を滴下することで青色の粉末試料を得た。この試料に対して構造や組成を種々の測定から評価した。既報のプルシアンブルー類縁体と同様の立方晶であったが、組成については当初想定されていた $\text{NiNi}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ではなく $\text{K}_{0.1}\text{NiNi}(\text{H}_2\text{O})_{1.9}(\text{CN})_{4.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ であった。つまり、従来のプルシアンブルー類縁体のようにすべての金属イオンに 6 つの CN 基が配位しているのではなく、その代わりに H_2O が配位している部分が存在している。また、従来の合成法とは異なり分子ユニットを合成に用いていないため、 CN 基の向きもランダムになっていることが想定される。 CN 基は C 側で配位した場合と N 側で配位した場合で配位子場が異なるため、金属イオンの電子状態が従来のプルシアンブルー類縁体における MC_6 や MN_6 とは電子状態が異なる。つまり、 CN 基の向きはプルシアンブルー類縁体の物性に影響を及ぼす。以上のことから、測定によって得られる XANES スペクトルと、計算によって作成した Ni ノードの XANES スペクトルのシミュレーションを比較することで CN 基の向きの調査を行った。

$\text{K}_{0.1}\text{NiNi}(\text{H}_2\text{O})_{1.9}(\text{CN})_{4.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のペレットを作成し、室温での XAFS 測定を行った。また比較対象として、既報のプルシアンブルー類縁体である $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を従来の分子ユニットを用いる方法で合成し、同様の測定を行った。

4. 実験結果と考察

図 a、b に $\text{K}_{0.1}\text{NiNi}(\text{H}_2\text{O})_{1.9}(\text{CN})_{4.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の XANES 、および EXAFS スペクトルを示す。以下ではこれら 2 つの試料を比較する。 XANES スペクトルにおいて吸収端はほとんど同じ位置にあったことから、 Ni の酸化数や電子状態はほとんど同じであると考えられ、 CN 基の向きによる Ni への電子的な影響はごくわずかであることが示唆された。しかし、Pre-edge 領域では $8330 - 8334\text{ eV}$ 付近に大きな違いがあった。 $\text{K}_{0.1}\text{NiNi}(\text{H}_2\text{O})_{1.9}(\text{CN})_{4.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ では 8330 eV と 8334 eV の両方にピークが見られたが、 $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ には前者のピークのみ観測された。 8330 eV が六配位八面体型、 8334 eV が平面四配位型 Ni の存在を示すものであることから、 $\text{K}_{0.1}\text{NiNi}(\text{H}_2\text{O})_{1.9}(\text{CN})_{4.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ には六配位八面体型と平面四配位型の両方が、 $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ には六配位八面体型の Ni のみが含まれていることが分かった。ここで $\text{Ni}(\text{CN})_4$ と $\text{Ni}(\text{NC})_4$ について、前者は axial 位に分子が配位することではなく、後者では axial 位への配位が可能であり、 $\text{Ni}(\text{NC})_6$ や $\text{Ni}(\text{NC})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ へと容易に変化すると想定される。したがって、 $\text{K}_{0.1}\text{NiNi}(\text{H}_2\text{O})_{1.9}(\text{CN})_{4.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ では axial 位に CN 基や H_2O が配位している Ni と配位不可能な Ni が共存しており、これは CN 基の向きがランダムになったことの影響であると考えられる。 EXAFS スペクトルでは Ni の第二配位圏に相当する $2.2 - 2.5\text{ \AA}$ 付近のピーク位置に違いが見られた。これは組成中の金属イオン種の違いを反映したものであり、一般的な傾向である。したがって、両者の骨格構造はほとんど同じであることがわかる。

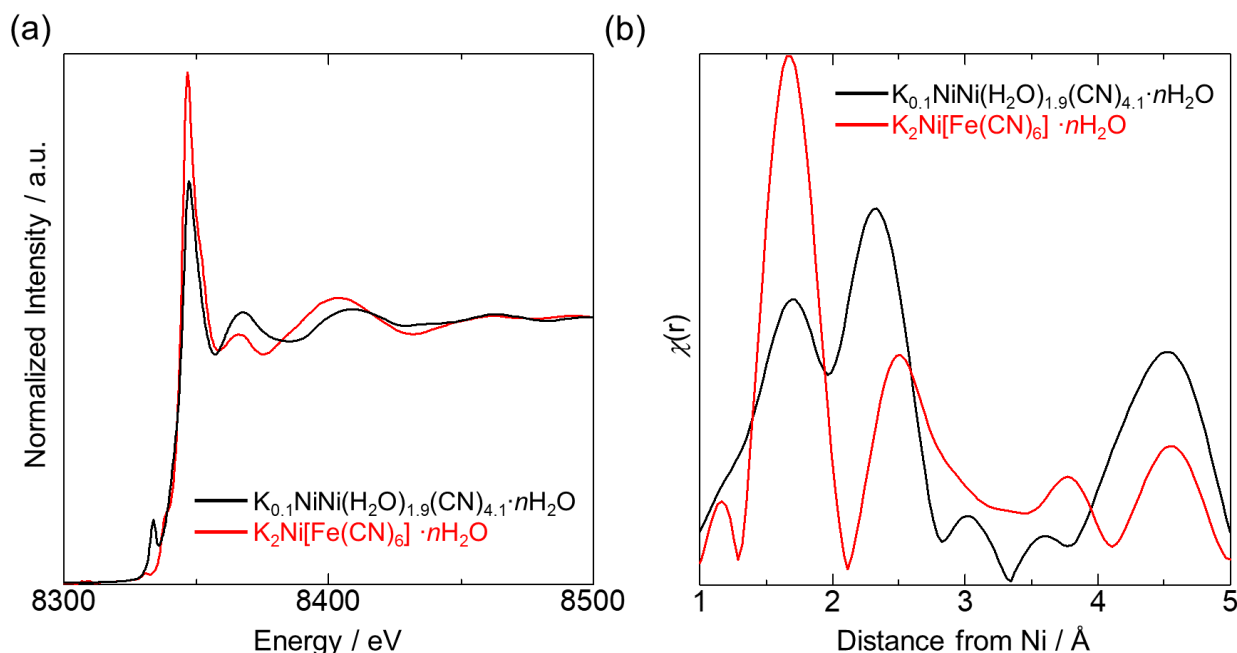


図 $\text{K}_{0.1}\text{NiNi}(\text{H}_2\text{O})_{1.9}(\text{CN})_{4.1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (黒)、 $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (赤) の (a) XANES スペクトルと (b) EXAFS スペクトル

5. 今後の課題

構造最適化によって作成した部分構造をもとに XANES スペクトルのシミュレーションを行い、今回得られたデータと比較することで、試料中の CN 基の向きについて調査する。

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. Y. Iwai, M. Nakaya, Y. Tsuji, B. L. Ouay, M. Ohba, R. Ohtani, *Chem. Commun.* **2024**, 60, 6512.
4. Y. Iwai, Y. Imamura, M. Nakaya, M. Inada, B. L. Ouay, M. Ohba, R. Ohtani, *Inorg. Chem.*, **2023**, 62, 18707.
5. Y. Iwai, M. Nakaya, H. Ohtsu, B. L. Ouay, R. Ohtani, M. Ohba, *CrystEngComm*, **2022**, 24, 5880.

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、プルシアンブルー類縁体

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： | 年 | 月） |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | （提出時期： | 年 | 月） |