

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：2406036P

B L 番号：15

(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金属シアニド $\text{KCd}[\text{Cu}(\text{CN})_2]_3$ について、温度変化 PXRD 測定を行い、これを解析することで熱膨張挙動の観測を行った。熱膨張率は $\alpha_a (= \alpha_b) = 41.8 \text{ MK}^{-1}$ ($M=10^6$)、 $\alpha_c = -47.1 \text{ MK}^{-1}$ であり、異方的な熱膨張を示すことが分かった。

(English)

We performed variable temperature PXRD measurements of a new metal cyanide, $\text{KCd}[\text{Cu}(\text{CN})_2]_3$, and analyzed the results to observe its thermal expansion behavior. The thermal expansion coefficients were $\alpha_a (= \alpha_b) = 41.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and $\alpha_c = -47.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, indicating anisotropic thermal expansion behavior.

2. 背景と目的

金属シアニドは金属イオンとシアノ基から構築される配位高分子の一種である。無機固体材料と同じく金属イオン種によって多様な化学的、物理的特性を示す。その骨格構造は、組成中のシアノ基の数や金属イオンの価数によって大きく変化する。しかし、二配位や三配位といった低配位状態を安定的にとることができる金属種は限られているため、これらを含んだ骨格構造の組成は多様性に乏しい。本研究では、六配位と二配位の金属ノードを有する $\text{AM}[\text{M}'(\text{CN})_2]_3$ 型の金属シアニドに注目した。これまでに 10 種類程度の化合物が報告されているが、二配位側の金属はすべて Ag か Au であり、同族元素である Cu が含まれている化合物は存在しない。これは金属シアニドの従来の合成法である共沈法を用いることができないためである。そこで、前述の組成の多様性の観点から Cu を含んだ $\text{AM}[\text{M}'(\text{CN})_2]_3$ 型の金属シアニドの合成を目指した。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

前駆体である $\text{K}_2\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}_4(\text{CN})_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ を 500 K で三時間程度加熱することで脱水状態の粉末試料を得た。事前実験として加熱脱水後の粉末試料を対象に電子線回折測定を行ったところ、目的物である $\text{KCd}[\text{Cu}(\text{CN})_2]_3$ と新規金属シアニド $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{CN})_5$ の混合物であることが分かった。この粉末試

料をキャピラリーに封入し、100-500 Kにおいて温度可変PXRD測定を行った。

4. 実験結果と考察

図 a には前駆体の脱水によって得られた粉末試料の 100-450 K における PXRD パターンを示す。この温度域において測定結果には顕著な変化は見られなかった。また、合成直後の $\text{K}_2\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}_4(\text{CN})_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ のシミュレーションパターンとはいずれも一致しなかったため、室温条件下では吸湿性がないことが分かった。

この回折パターンをもとに多相ピークフィッティングを行い、各温度における $\text{KCd}[\text{Cu}(\text{CN})_2]_3$ の格子定数、並びに熱膨張率を求めた。(図 b) 熱膨張係数は $\alpha_a (= \alpha_b) = 41.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $\alpha_c = -47.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であり、 $\text{KCd}[\text{Cu}(\text{CN})_2]_3$ は異方的な熱膨張挙動を示すことが分かった。類縁体である $\text{KCd}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_3$ 、および $\text{KCd}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3$ の熱膨張挙動と比較したところ(表 1)、これらの化合物の膨張・収縮方向は一致していた。また、熱膨張係数の絶対値を比較したところ、 $\text{KCd}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_3$ 、 $\text{KCd}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3$ 、 $\text{KCd}[\text{Cu}(\text{CN})_2]_3$ の順であった。一般的に同型骨格の熱膨張係数は、原子番号が大きな元素を含んだ化合物の方が大きくなることが知られており、この結果とは一致しない。これは Au-Au や Ag-Ag といった金属間相互作用がはたらいており、これによって骨格の膨張が抑制されたためであると考えられる。

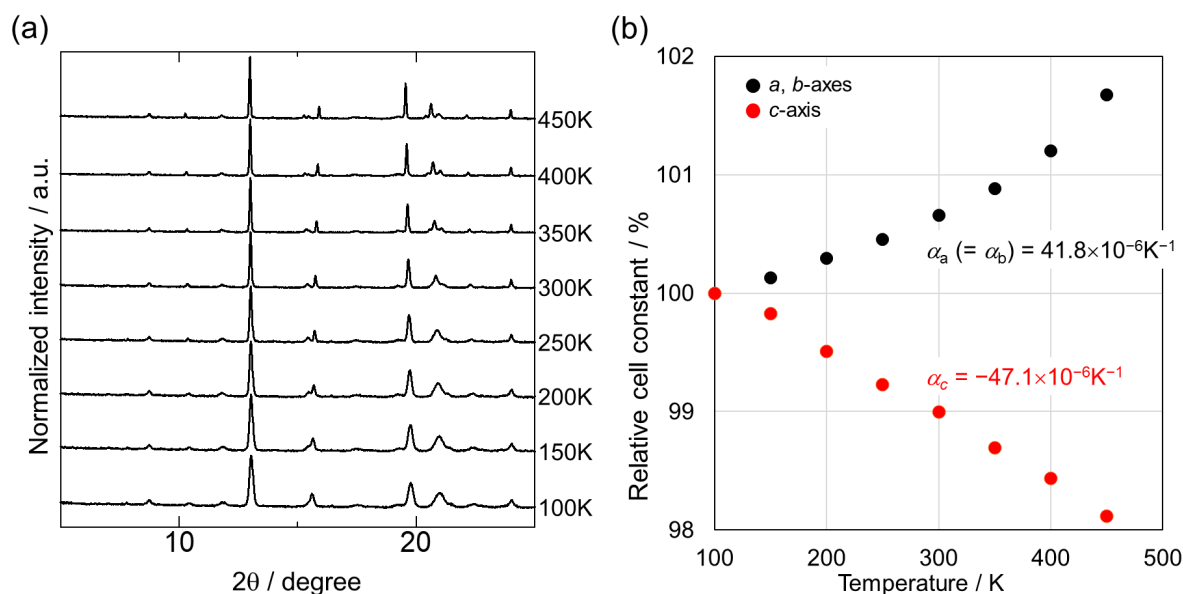


図 (a) $\text{KCd}[\text{Cu}(\text{CN})_2]_3$ と $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{CN})_5$ の混合飼料の 100 – 500 K における PXRD パターン (b) $\text{KCd}[\text{Cu}(\text{CN})_2]_3$ の格子定数の変化率。100K における格子定数を 100%とした。

表 1 $\text{KCd}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3$ 、 $\text{KCd}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_3$ 、および $\text{KCd}[\text{Cu}(\text{CN})_2]_3$ の熱膨張係数

	$a, b\text{-axes } (10^{-6}\text{K}^{-1})$	$c\text{-axis } (\times 10^{-6}\text{K}^{-1})$
$\text{KCd}[\text{Cu}(\text{CN})_2]_3$	41.8(16)	-47.1(6)
$\text{KCd}[\text{Ag}(\text{CN})_2]_3^*$	76.6 - 74.9	-64.3 - -65.6
$\text{KCd}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3^*$	72.9 - 71.4	-56.1 - -57.1

*: J. L. Koc̆ok, M. J. Katz, D. B. Leznoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 4866. より引用

5. 今後の課題

$\text{KCd}[\text{Cu}(\text{CN})_2]_3$ の単離を目指す。

6. 参考文献

1. Y. Iwai, M. Nakaya, Y. Tsuji, B. L. Ouay, M. Ohba, R. Ohtani, *Chem. Commun.* **2024**, 60, 6512.
2. Y. Iwai, Y. Imamura, M. Nakaya, M. Inada, B. L. Ouay, M. Ohba, R. Ohtani, *Inorg. Chem.*, **2023**, 62, 18707.
3. Y. Iwai, M. Nakaya, H. Ohtsu, B. L. Ouay, R. Ohtani, M. Ohba, *CrystEngComm*, **2022**, 24, 5880.
4. 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.
5. R. Ohtani, J. Yanagisawa, H. Matsunari, Masaaki Ohba, L. F. Lindoy, S. Hayami, *Inorg. Chem.*, **2019**, 8, 12739.
6. S. Nishikori, *J. Coord. Chem.*, **1996**, 37, 23-38.

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、熱膨張

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）