

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：2412098P

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・山本翔吾・前田将太郎

Yudai Iwai, Ryo Ohtani, Shogo Yamamoto, Shotaro Maeda

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、および NaCN 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 $\text{K}_{0.038}\text{NiNi}(\text{CN})_{4.038} \cdot 5.1\text{H}_2\text{O}$ (**KNi-H₂O**)、および $\text{Na}_{0.016}\text{NiNi}(\text{CN})_{4.016} \cdot 5.0\text{H}_2\text{O}$ (**NaNi-H₂O**) 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。また、前回の測定 (2405017P) では合成直後の水和状態、および一度加熱処理した後に再度 H_2O を吸着させた H_2O 再吸着状態について測定を行ったが、今回は加熱処理後の脱水状態を対象に測定を行った。

KNi-H₂O、および **NaNi-H₂O** を熱処理した後、グローブボックスの中で BN と混合し、ペレットを作成した。これらのペレットはグローブボックス内でパウチ内にいれ、封じ切った。ビームラインではパウチを封じ切ったまま、室温で XAFS 測定を行った。

4. 実験結果と考察

図 a、b に **KNi-H₂O**、**NaNi-H₂O**、およびこれらの脱水状態である **KNi**、**NaNi** の XANES、EXAFS スペクトルを示す。以下ではこれらの試料を比較する。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、**KNi** や **NaNi** の CN 基欠損の数を考慮すると、 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_x(\text{NC})_{1-x}$ 部位が存在することは明らかであり、これは脱水処理によって配位数、配位形態が変化する。したがって、試料中における $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CN})_x(\text{NC})_{1-x}$ 部位はわずかであり、XANES スペクトルに差異が見られるほどの Ni の配位形態の population 変化は起こっていないことが分かった。この結果は研究室にて行った磁気測定の結果とも一致する。一方で、EXAFS スペクトルではアルカリ金属種による違いは見られなかったものの、脱水による顕著な構造変化が確認された。Ni の第一配位圏、第二配位圏の距離は **KNi**、**NaNi** の双方において大きくなった。X 線回折測定においては、**KNi**、**NaNi** の回折パターンは二次元構造体 $\text{NiNi}(\text{CN})_4$ と類似している。したがって、EXFAS スペクトルにおけるピークのシフトは、脱水処理によってプルシアンブルー骨格が崩壊し、三次元構造から二次元構造に変化したことによると考えられる。

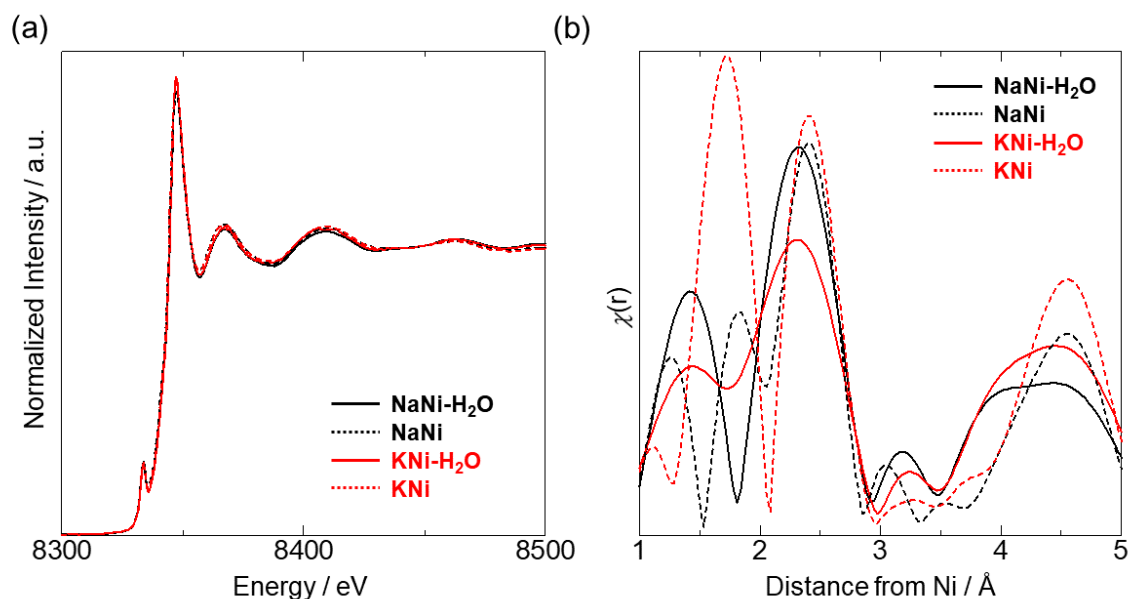


図 **NaNi-H₂O** (黒)、**KNi-H₂O** (赤)、**NaNi** (黒、破線)、および **KNi** (赤、破線) の (a) XANES スペクトルと (b) EXAFS スペクトル

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）

執筆中

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：2026 年 3 月）

② 研究成果公報の原稿提出

（提出時期： 年 月）