

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：2412099P

B L 番号：15

(様式第 5 号)

融解するシアノ架橋配位高分子の合成と融解の起源の解明

Synthesis of melting cyano-bridged coordination polymers and elucidation of the origin of melting

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）

本申請課題では金属シアニド $\text{KCu}_2(\text{CN})_3$ 、 $\text{RbCu}_2(\text{CN})_3$ について、温度変化 PXRD 測定を行った。これらの試料は水和状態においては同型構造ことが報告されていたが、今回の測定結果から脱水状態では異なる結晶構造であることが明らかになった。また、 $\text{KCu}_2(\text{CN})_3$ は融解挙動を示すが、 $\text{RbCu}_2(\text{CN})_3$ は融解しない。現在は、この原因が脱水状態の構造の違いによるものであると考え、結晶構造の解析を進めている。

(English)

We carried out variable-temperature PXRD measurements on the metal cyanides $\text{KCu}_2(\text{CN})_3$ and $\text{RbCu}_2(\text{CN})_3$. Although these samples were reported to have isomorphous structures in the hydrated state, the present measurements revealed that they have different crystal structures in the dehydrated state. In addition, $\text{KCu}_2(\text{CN})_3$ shows melting behaviour, while $\text{RbCu}_2(\text{CN})_3$ does not. The crystal structures are currently being analyzed, with the belief that this is due to differences in the structure of the dehydrated state.

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。申請者の研究グループでは、世界初の融解する金属シアニド $\text{KCu}[\text{Cu}(\text{CN})_2]_3$ を発見した。(論文投稿中) この物質の融解の原因は 2 配位 Cu の配位形態の高温における柔軟性であることが分かっている。本申請課題では、さらなる発展としてアルカリ金属が融解に及ぼす影響を調査するために、 $\text{KCu}(\text{CN})_3$ 、および $\text{RbCu}_2(\text{CN})_3$ の高温における構造変化、および融解挙動の検証を行った。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

目的の化合物の水和状態である $\text{KCu}_2(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{KCu-H}_2\text{O}$)、および $\text{RbCu}_2(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{RbCu-H}_2\text{O}$) の粉末試料を合成した。これらをキャピラリーに入れた後、加熱処理を行い、封じ切った。これらの試料に対して 100-500 K で温度変化 PXRD 測定を行った。

4. 実験結果と考察

図 a, b には 脱水処理後の $\text{KCu-H}_2\text{O}$ (KCu)、 $\text{RbCu-H}_2\text{O}$ (RbCu) の温度変化 PXRD パターン、および $\text{KCu-H}_2\text{O}$ と $\text{RbCu-H}_2\text{O}$ のシミュレーションパターンを示す。いずれの試料も脱水によって明らかな構造変化を示すことが分かった。また、 $\text{KCu-H}_2\text{O}$ と $\text{RbCu-H}_2\text{O}$ はいずれも $[\text{Cu}_2(\text{CN})_3]$ で示されるハニカムシートをベースとした類似構造を持っているが、脱水後の構造はアルカリ金属種によっても大きく異なっていることがわかる。また、500 K における KCu の回折パターンは、それ以下の温度のものとは比べ、いくつかのピークが消失している。これは何らかの相転移によるものであると考えられるが、実験室で測定した DSC カーブには 500 K 付近の顕著なピークは確認できなかった。現在は二次相転移の可能性も考慮しながら考察を進めている。

さらに、DSC 測定の結果から KCu は 560 K 付近で融解する一方で、 RbCu は融解しないことが分かっている。今回の測定結果をもとに考えると、融解直前の結晶構造が異なっていることが主な原因であると考えられる。現在は低温状態も含めた KCu 、および RbCu の結晶構造の解析を進めている。

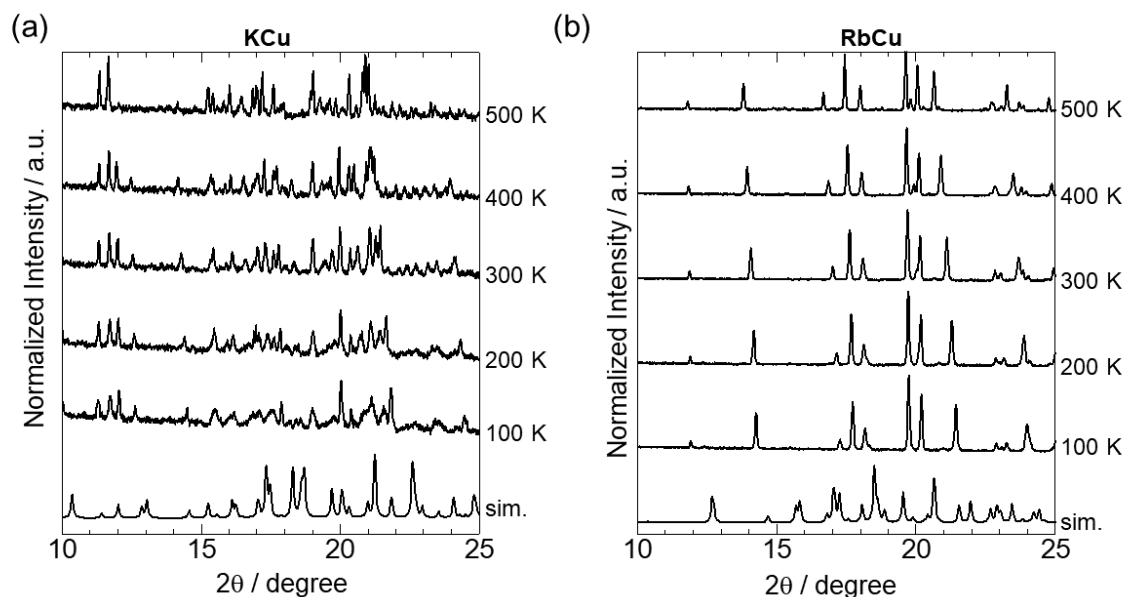


図 (a) $\text{KCu-H}_2\text{O}$ (KCu) の温度変化 PXRD パターンと $\text{KCu-H}_2\text{O}$ のシミュレーションパターン
(b) $\text{RbCu-H}_2\text{O}$ (RbCu) の温度変化 PXRD パターンと $\text{RbCu-H}_2\text{O}$ のシミュレーションパターン

5. 今後の課題

Rietveld 解析を用いて KCu 、 RbCu の結晶構造解析を目指す。

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)

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、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。)

① 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）