

(様式第5号)

硬 X 線内殻吸収分光によるアモルファス配位高分子固溶体および 中空シート型配位高分子の局所構造観測

Observation of local structure for amorphous coordination polymer solid solutions
and hollow-sheet type coordination polymers via hard x-ray core-level absorption
spectroscopy

山神 光平¹, 芳野 遼²

Kohei Yamagami¹ and Haruka Yoshino²

沖縄科学技術大学院大学¹, 九州大学²
OIST¹ and Kyusyu Univ.²

- ※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）

我々は窒素が配位した遷移金属イオン種によってゲスト吸着挙動を精密に制御が可能なアモルファス状態のシアノ架橋配位高分子の固溶体 $\{\text{Co}_x\text{M}_{(1-x)}[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe Ni}$ 、以下、 $\text{Co}_x\text{M}_{(1-x)}\text{Ni}$) に対して、遷移金属イオンの $1s \rightarrow 4p$ 吸収に相当する硬 X 線吸収分光を用いて、窒素配位の遷移金属イオン特有の化学状態およびその局所構造の観測を行った。その結果、配合量(x)によって XANES スペクトルが系統的に変化する様子が観測された。ゲスト吸着挙動は連続的な x 依存性を示すことから、化学状態の変化とゲスト吸着特性の間に強い相関があると考えられる。

(English)

We have investigated the chemical states and local structures of nitrogen-coordinated transition metal (TM) ions by hard X-ray absorption spectroscopy, corresponding to $1s \rightarrow 4p$ absorption of transition metal ions, for an amorphous solid solution of cyano-bridged coordination polymer $\{\text{Co}_x\text{M}_{(1-x)}[\text{Ni}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe Ni}$, hereafter $\text{Co}_x\text{M}_{(1-x)}\text{Ni}$), whose guest adsorption behavior can be precisely controlled by N-coordinated TM ions. As a result, a systematic change in the XANES spectra with x was observed. Since the guest adsorption behavior shows the continuous x-dependence, it suggests a strong correlation between the chemical state and the guest adsorption properties.

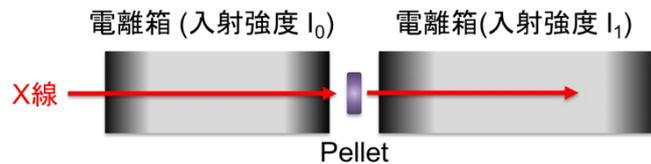
2. 背景と目的

金属イオンと有機配位子から構築される配位高分子 (CP) は、活性炭、ゼオライトなどの多孔性材料には見られない柔軟かつ設計可能な高規則性細孔空間を有するため、新規の吸着材料として注目されている。CP に関する研究は構造解析の容易さから結晶性の化合物を対象にしたものが多いが、近年ではアモルファス特有のプロトン伝導やガラス転移など興味深い物性を示す材料が報告されている。そんな中、我々のグループではアモルファス状態のシアノ架橋 CP $\{M[Ni(CN)_4]\}$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni$ 、以下、**MNi**) のゲスト吸着に連動した局所構造変化のメカニズムを $2p \rightarrow 3d$ 吸収端軟 X 線吸収スペクトルおよび $1s \rightarrow 4p$ 吸収端 X 線吸収広域微細構造(EXAFS)スペクトルから明らかにした (H. Yoshino *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 3338-3344.; SAGA-LS 課題番号: 1810095F)。これらの成果をもとに、我々は配位高分子の固溶体 $\{Co_xM_{(1-x)}[Ni(CN)_4]\}$ ($M = Mn, Fe, Ni$ 、以下、**Co_xM_(1-x)Ni**) を合成し、精密な吸着挙動の制御に成功した。この挙動には配位高分子固溶体中における金属イオンの局所構造が重要であることが考えられる。

そこで本研究課題では、遷移金属イオンの $1s \rightarrow 4p$ 吸収端 X 線吸収近傍微細構造(XANES), EXAFS を測定することで、ゲスト吸着挙動を特徴づける金属-配位子間の結合長と化学状態を直接評価した。

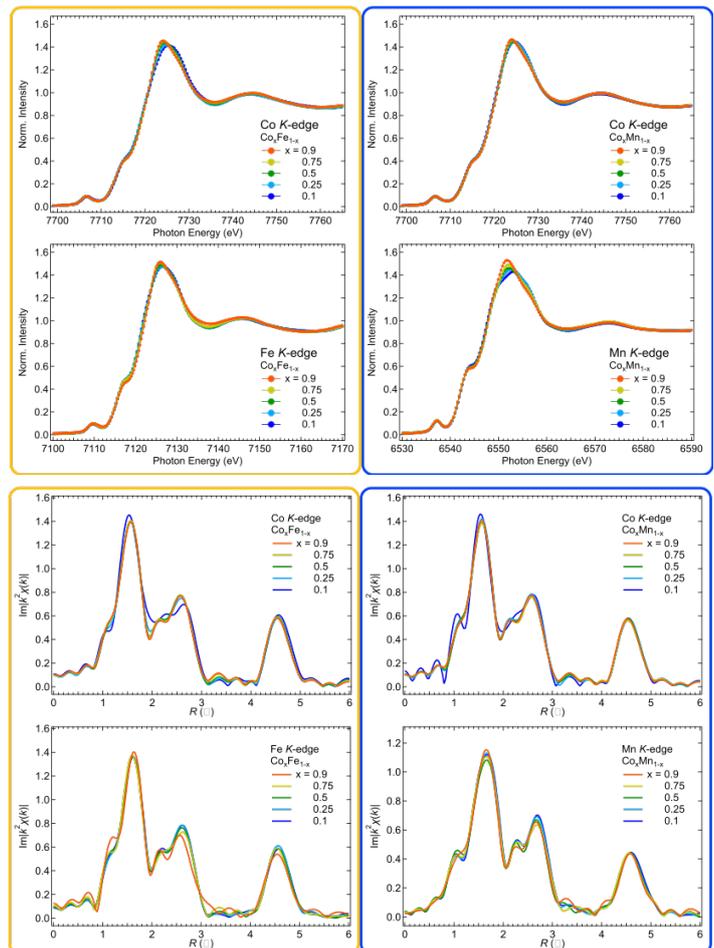
3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

実験は硬X線ビームラインBL15で室温にて行った。乳鉢を用いて乾燥させた窒化ボロンと混合させた直径10 mmのペレット状試料をポリエチレン製の袋で密閉し、電離箱を用いた透過法(下図)でXAFSスペクトルを測定した。測定中、X線照射による試料の劣化および空気中の水分の吸着による化学状態の変化(試料の色から判断)がないこと確認した。データ解析はAthenaで行った。



4. 実験結果と考察

右上図に $Co_xFe_{(1-x)}Ni$ と $Co_xMn_{(1-x)}Ni$ それぞれの Co, Fe, Mn $1s \rightarrow 4p$ 吸収端 XANES スペクトルを示す。M の含有量(x)に対して、edge-jump のエネルギーシフトや pre-edge の強度に無視できるほど小さい依存性が観測された。これは局所構造の基本骨格は四面体対称性であり、酸化数に大きな変化がないことを示している (H. Yoshino *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2021**, *60*, 3338-3344)。一方で white line の形状が連続的に変化している様子が観測された。理想的な正四面体構造に対する結晶場効果をかんがえると、これは遷移金属イオンの eg 軌道と $N p_{\sigma}$ 軌道で形成される反結合性軌道に由来すると考えられる。また、ゲスト吸着特性は x に対して連続的であることとリンクしているため、この反結合性軌道が吸着特性の制御パラメータとして有力な候補であることが考えられる。さらに x に対する、Mn の white line の変化は Fe のそれとくらべて大きい。これは $Co_xMn_{(1-x)}Ni$ のゲスト吸着特性の振れ幅とリンクしている。一方で、EXAFS 解析から得られた窒素配位子との結合距離 $\sim 1.6 \text{ \AA}$ の x 依存性は右下図に示すように無視できるほど小さいことが判明した。



5. 今後の課題

本実験課題以前に立命館 SR center で測定した 2p→3d 吸収端 XAS スペクトルと合わせることで、より詳細にアモルファス配位高分子中の遷移金属イオンの化学状態を考察する。

6. 参考文献

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)

1. Y. Gu, J. Zheng, K. Otake, M. Shivanna, S. Sakaki, **H. Yoshino**, M. Ohba, S. Kawaguchi, Y. Wang, F. Li, S. Kitagawa, "Host-guest Interaction Modulation in Porous Coordination Polymers for Inverse Selective CO₂/C₂H₂ Separation", *Angew. Chem. Int. Ed., in press.* (2021). DOI: 10.1002/anie.202016673
2. **H. Yoshino**, **K. Yamagami**, H. Wadati, H. Yamagishi, H. Setoyama, S. Shimoda, A. Mishima, B. L. Ouay, R. Ohtani, M. Ohba, "Coordination Geometry Changes in Amorphous Cyanide-bridged Metal-Organic Frameworks upon Water Adsorption", *Inorg. Chem.*, *60*, 3338-3344 (2021). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c03742
3. K. Sasaki, H. Yamate, **H. Yoshino**, H. Miura, Y. Shimoda, K. Miyata, K. Onda, R. Ohtani, M. Ohba, "Vapor Switching of Luminescence Mechanism in a Re(V) Complex", *Chem. Commun.*, *56*, 12961-12964 (2020). DOI: 10.1039/D0CC05462C
4. **K. Yamagami**, S. Imada, K. Yamanaka, T. Yaji, A. Tanaka, M. Kouno, N. Yoshinari, T. Konno, and A. Sekiyama, "Local 3d electronic states of sulfur-coordinating Ni complexes probed by soft X-ray absorption spectroscopy", *JPS Conf. Proc.* *30*, 011176 (2020). DOI: 10.7566/JSPCP.30.011176
5. **K. Yamagami**, S. Imada, K. Yamanaka, T. Yaji, A. Tanaka, M. Kouno, N. Yoshinari, T. Konno, and A. Sekiyama, "The prominent charge-transfer effects of trinuclear complexes with nominally high nickel valences", *J. Phys. Commun.* *3*, 125008 (2019). DOI: 10.1088/2399-6528/ab5fab
6. S. Dekura, H. Kobayashi, R. Ikeda, M. Maesato, **H. Yoshino**, M. Ohba, T. Ishimoto, S. Kawaguchi, Y. Kubota, S. Yoshioka, S. Matsumura, T. Sugiyama, H. Kitagawa, "The Electronic State of Hydrogen in the α -Phase of the Hydrogen-Storage Material PdH(D)_x: Does a Chemical Bond Between Palladium and H(D) Exist?", *Angew. Chem. Int. Ed.*, *57*, 9823-9827 (2018). DOI: 10.1002/anie.201805753
7. H. Ōkawa, A. Mishima, **H. Yoshino**, M. Ohba, "Regulation in Long-range Magnetic Ordering in 2-D Honeycomb Network of [(NBu₄)[M^{II}Fe^{III}(ox)₃] (M^{II} = Mn, Fe, Co, Ni and Cu) Family", *Chem. Lett.*, *47*, 444-447 (2018). DOI: 10.1246/cl.171162

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)

アモルファスシアノ架橋高分子、硬 X 線 XAFS、ゲスト吸着特性、化学状態、局所構造

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:

2023 年 3 月)