

課題番号：2311075P

BL番号：11

(様式第5号)

平面四配位型二次元配位高分子の XAFS 測定を用いた構造解析  
Variable temperature powder X-ray diffraction measurements for two-dimensional coordination polymers

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）

本申請課題では低結晶性二次元層状化合物  $\text{NiPd}(\text{CN})_4$ （以下、**NiPd** とする。）の類縁体について XAFS 測定を行い、それらの結晶構造が物性に与える影響の解明を目的とした。前回測定した室温以上の Ni-K 端のスペクトルと比較し、結合長の変化や配位形態の変化が示唆された。

### (English)

The purpose of this project is to elucidate the effect of crystal structure on physical properties of analogues of  $\text{NiPd}(\text{CN})_4$  (**NiPd**), a low-crystalline two-dimensional layered compound. Compared with the previously measured Ni-K edge spectrum, the differences of the coordination number and coordination length were observed.

## 2. 背景と目的

プルシアンブルー (PB) は古くから知られる金属シアニドであり、1970年に構造解析がなされて以降、その類縁体である PBA を含め、ガス貯蔵体や、電極など幅広く研究が展開されてきた。このような多様な物性は構築素子だけでなく、骨格内のアルカリ金属イオンの配列や、構造欠陥といった PBA の構造が寄与していると考えられており、近年ではその構造複雑性に関する研究も展開されている。当グループでは、二次元層状化合物でありながら、面内にひずみを持った新規金属シアニドである  $\text{NiPd}(\text{CN})_4$  (**NiPd**) を合成し、その物性を評価した。本研究では、他の金属種や配位子を用いて **NiPd** の類縁体を合成した。これらは金属イオン種に起因した異なる物性を示すが、その物性には結晶構造も影響していることが想定される。そこで、XAFS 測定を用いて金属イオン種近傍の構造について調査を行った。

## 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

Mn, Cu, Ni を含有する **NiPd** の類縁体の粉末試料と窒化ホウ素の混合物を直径10 mmのペレットを作成し、測定サンプルとした。測定は Ni-K 端、Mn-K 端、Cu-K 端に対して、すべて室温で行った。

#### 4. 実験結果と考察

測定データを解析することで XANES 領域 (図 1)、EXAFS 領域 (図 2) のスペクトルを得た。図 1 においては、測定試料によって測定の標的となる元素種が異なるため、横軸 (エネルギー) を調整している。特に、Cu-K 端で測定を行った  $\text{CdCu}(\text{CN})_3$  について記載する。本測定では、 $\text{Cd}(\text{1,4-dioxane})\text{Cu}(\text{CN})_3$  を加熱処理して合成した **CdCu\_1** と  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{CN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を加熱処理した **CdCu\_2** を対象とした。**NiPd** と同様の 4 配位、もしくは 3 配位となったネットワークを構築していることを想定していたが、EXAFS スペクトルにおいて第一、第二配位圏のシアノ基に相当するピークのみが観測された。前駆体の 1 つである  $\text{Cd}(\text{1,4-dioxane})\text{Cu}(\text{CN})_3$  では 4-5 Å 付近にピークが現れていることを踏まえると、ネットワーク構造が崩壊していることが示唆された。また、XANES スペクトルを前駆体  $\text{Cd}(\text{1,4-dioxane})\text{Cu}(\text{CN})_3$  のものと比較すると、Cu イオンが 2 配位、もしくは 3 配位であることが示唆され、配位数についても当初の想定とは異なった結果となった。これは前駆体である  $\text{Cd}(\text{1,4-dioxane})\text{Cu}(\text{CN})_3$  や  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{CN})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を加熱処理した際に、結合の開裂や組み換えが起こったことによるものと考えられる。

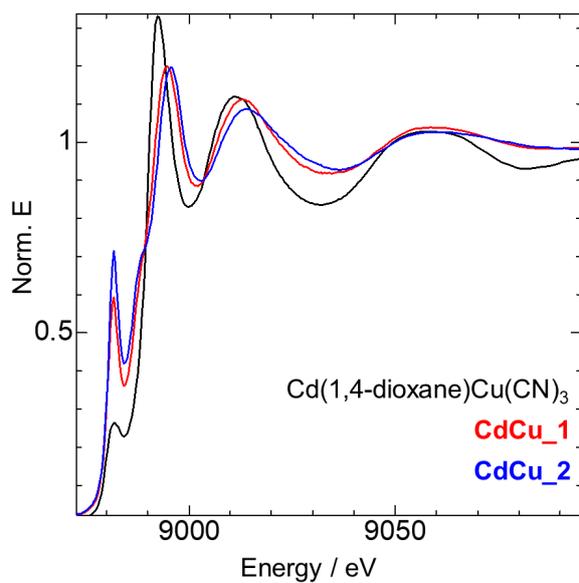


図 1  $\text{Cd}(\text{1,4-dioxane})\text{Cu}(\text{CN})_3$  (黒)と **CdCu\_1** (赤)、**CdCu\_2** (青) の XANES スペクトル

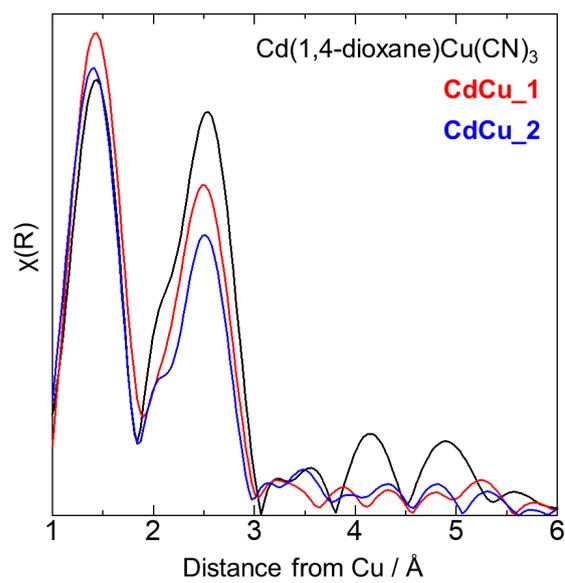


図 2  $\text{Cd}(\text{1,4-dioxane})\text{Cu}(\text{CN})_3$  (黒)と **CdCu\_1** (赤)、**CdCu\_2** (青) の EXAFS スペクトル

#### 5. 今後の課題

今回の測定で得た情報を粉末回折測定、電子線回折測定を組み合わせ、結晶構造の解析を行う。また、非晶質となっていることが想定される試料については、より穏やかな環境での合成、および前駆体の変更を検討する。

#### 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. Jhon Cattermull, Mauro Pasta and Andrew L. Goodwin, *Mater. Horiz.*, **2021**, *8*, 3178.

#### 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、二次元層状化合物

#### 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: 2025 年 3 月)

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期: 年 月)