

(様式第 5 号)

二次元配位高分子中の金属イオンの配位構造の解明 Investigation of coordination geometries of metal ions incorporated in 2D coordination polymers

大谷亮・松成大夢
Ryo Ohtani, Hiromu Matsunari

熊本大学大学院
Kumamoto Univ.

- ※ 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）

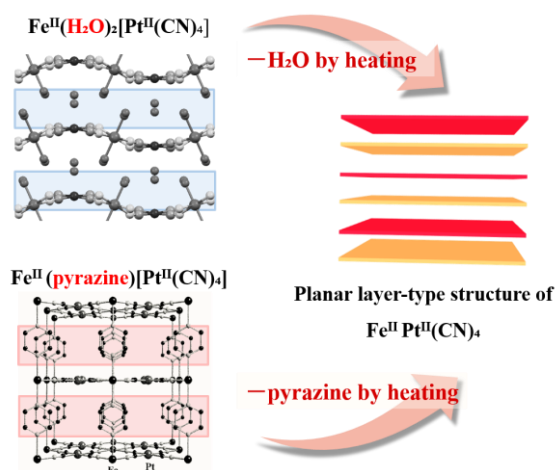
本研究では、ホフマン型配位高分子と呼ばれるシアノ架橋二次元配位高分子 $\text{Fe}(\text{L})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ($\text{L}^1 = \text{H}_2\text{O}$ (1); $\text{L}^2 = \text{pyrazine}$ (2)) を前駆体として、2 種類の $\text{FePt}(\text{CN})_4$ を合成した。それぞれの粉末試料に対し、XAFS 測定を行い鉄イオン周りの局所構造について検討したところ、両化合物共に平面四配位構造であるが、異なる歪み構造をとっていることが分かった。

(English)

We synthesized cyano-bridged 2D-CPs $\text{FePt}(\text{CN})_4$ by thermal treatments for powder samples of $\text{Fe}(\text{L})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ($\text{L}^1 = \text{H}_2\text{O}$ (1); $\text{L}^2 = \text{pyrazine}$ (2)). Their local coordination geometries were investigated by XAFS measurements. These results demonstrated that the resultant 2D-CPs consisted of iron(II) ions with square planar type coordination geometries, in which different distortions were observed depending on the precursors.

2. 背景と目的

二次元層状物質は面内と面外の異方性をもつ物質であり、ナノシート化などにより新たな機能を期待できる材料として、近年大きく注目され活発に研究展開されている。その中でも二次元配位高分子は高い規則性、柔軟性などを有しており、次世代の機能性材料として期待されている。これらの機能特性はその連続構造に起因することから、積層構造制御は機能制御において重要である。今回我々は、ホフマン型配位高分子と呼ばれる遷移金属イオンをシアノネットワークにより架橋された二次元レイヤー構造を有する配位高分子に着目した。2 種類のホフマン型配位高分子 $\text{Fe}(\text{L})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ($\text{L}^1 = \text{H}_2\text{O}$ (1); $\text{L}^2 = \text{pyrazine}$ (2)) の二次元レイヤーが、配位子により位相の異なる積層構造をとることに着目し、それらを原料として、熱処理により配位子を取り除くことで、 $\text{FeM}(\text{CN})_4$ の組成の二次元レイヤーの積層構造制御が可能となると着想し検討



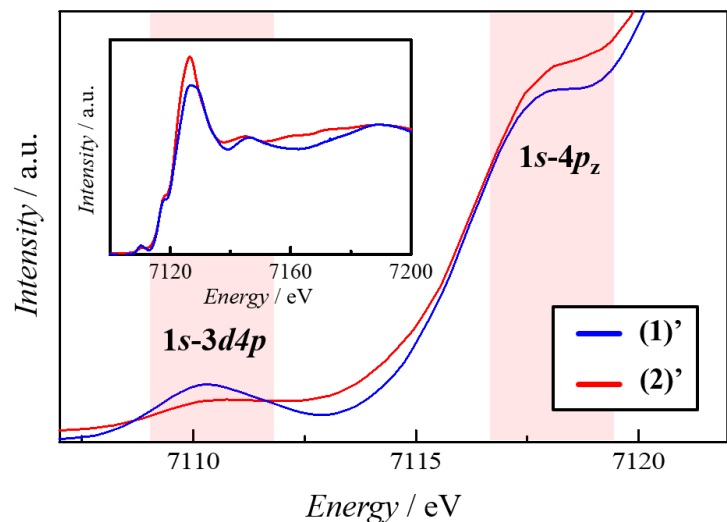
してきた。Ar 雰囲気下で $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ を、水と pyrazine を溶媒として混合することで、パウダーサンプル(1), (2)を合成した。熱重量測定により明らかにした配位子の脱離温度で $\text{Fe}(\text{L})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ を加熱することで、同じ組成を持つ2種類の $\text{FePt}(\text{CN})_4$ (1', 2') を合成した。走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、加熱前後のサンプルを比較すると、各層が架橋されていないシートの積層が確認できた。また、骨格から配位子が取り除かれることで、ブロック状の形態から、シートが積層した形態へのモルフォロジーの変化が観測された。加熱直後のサンプルについて、PXRD 測定を行ったところ、回折パターンより、得られた2種類の二次元レイヤーは異なる積層構造をもつことが分かった。更に、各々のサンプルに対し、固体 UV-vis スペクトル測定を行ったところ、吸収スペクトルに違いが現れた。現在までに詳細なリートベルト解析などは行っていないため構造と物性の相関が得られておらず、二次元シート内の金属イオンの局所的な配位構造の違いを明らかにするために XAFS 測定を行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

本申請研究では、前駆体 $\text{Fe}(\text{L})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ($\text{L}^1 = \text{H}_2\text{O}$ (1); $\text{L}^2 = \text{pyrazine}$ (2)) および2種類の $\text{FePt}(\text{CN})_4$ (1', 2')、過去に報告された平面四配位鉄酸化物 SrFeO_2 の5つの試料について室温で、透過法セットアップにて、Fe K端でのXAFS測定を行った。測定試料は、窒化硼素 (BN) で適切な濃度でペレット化しフィルムにて封入した。

4. 実験結果と考察

得られた XAFS スペクトルについて、Fe の K 吸収端に注目すると、7115.5 eV 付近に平面4配位構造を示唆する 1s-4p_z 電子遷移に帰属される shoulder-edge peak が観測された。これは、1' ならびに 2' がともに平面性の高い構造を有していることを示唆している。また、7110 eV 付近の 1s 軌道から 3d4p 混成軌道への電子遷移に帰属される pre-edge peak に着目すると、2' と比べ、1' は強いピークを示すことが分かった。これは、1' は 2' よりも歪んだ対称性の低い構造をとっていることを示唆している。すなわち、異なる前駆体を用いることで、積層構造と同時に鉄イオン周りの配位構造も異なっていることが明らかとなった。これらの構造的違いにより、吸収スペクトルの変化が生じていると考えられ、現在 DFT 計算などから検討しているところである。



1' および 2' の XAFS スペクトル

また、前駆体に関してはオクタヘドラル構造を持つ鉄イオンに帰属されるスペクトルが得られた。これらは得られている結晶構造から予想されるスペクトルと一致している。また、 SrFeO_2 については、過去の文献と類似した平面四配位鉄に由来するスペクトルが得られた。1' および 2' とは異なっており、これは酸素とシアノ基という配位子の違いを反映していると考えられる。

5. 今後の課題

現在までに、精密な結晶構造が得られていない。そこで、粉末X線回折によるリートベルト解析と EXAFS による鉄周りの結合距離まで含めた配位構造の検討を併せて行うことで、積層構造と局所的な鉄周りの構造の違いについて明らかにしていく。

6. 参考文献

なし

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)

なし

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)

二次元配位高分子、平面4配位

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（2017年度実施課題は2019年度末が期限となります）。
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： 2019 年 12 月）