

課題番号：1803010F

B L 番号：11

(様式第 5 号)

平面四配位鉄型二次元配位高分子の粉末 X 線回折と X 線吸収スペクトルによる構造解析

Structural analysis of square-planar type iron 2D coordination polymers by PXRD and XAFS measurements

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）

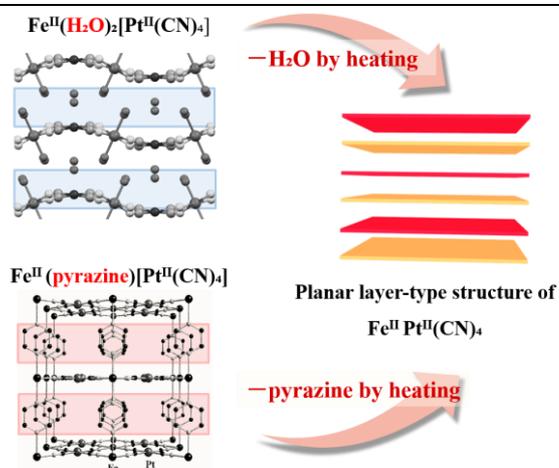
本研究では、ホフマン型配位高分子と呼ばれるシアノ架橋二次元配位高分子 $\text{Fe}(\text{L})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ($\text{L}^1 = \text{H}_2\text{O}$ (1); $\text{L}^2 = \text{pyrazine}$ (2)) と $\text{Fe}(\text{L})[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ ($\text{L}^1 = \text{H}_2\text{O}$ (3); $\text{L}^2 = \text{pyrazine}$ (4)) を前駆体として、2 種類の $\text{FePt}(\text{CN})_4$ および $\text{FePd}(\text{CN})_4$ 合成し XAFS 測定を行った。XANES、EXAFS 領域のデータから鉄イオン周りの局所構造について検討したところ、全て平面四配位構造であるが、2 から得られた化合物のみ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 $\text{FeM}(\text{CN})_4$ ($\text{M} = \text{Pt}$ and Pd) by thermal treatments for $\text{Fe}(\text{L})[\text{M}(\text{CN})_4]$ ($\text{L}^1 = \text{H}_2\text{O}$; $\text{L}^2 = \text{pyrazine}$). Their local coordination geometries were investigated by both XANES and EXAFS measurements. These results demonstrated that the resultant 2D-CPs incorporated square planar type iron(II) ions, but $\text{FePt}(\text{CN})_4$ obtained from $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ had different distortions from the others.

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。申請者のグループでは、二次元配位高分子に着目し、異方的熱膨張挙動の制御 (*Inorg. Chem.* 2017) や積層構造制御による新規機能性物質創成を進めている。特に、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の積層構造制御のために、異なる結晶構造を有する 2 種類の前駆体 $\text{Fe}(\text{L})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ($\text{L}^1 = \text{pyrazine}$; $\text{L}^2 = \text{H}_2\text{O}$) を用いて同組成の二次元配位高分子 $[\text{FePt}(\text{CN})_4]$ (A および B) を合成した。サンプルは単結晶を得ることができないため詳細な結晶構造は明らかになっていないが、



XANES 測定から鉄周りの局所的な歪みが異なっていることが分かっている。

本申請研究では、EXAFS 測定まで含めた XAFS 測定による、鉄イオンからなるホフマン型二次元配位高分子の精密構造解析を行った。本研究における化合物は、粉末試料を熱処理することで合成するために単結晶を得ることができず、これまで詳細な構造は分からなかった。しかし最近ラボレベルでの回折データを用いたリートベルト解析により、大まかな構造を得ることに成功し、歪んだ平面四配位鉄を有するシアネットワーク構造であることが示唆された。そこで2種類の $[\text{FePt}(\text{CN})_4]$ と類縁体である $[\text{FePd}(\text{CN})_4]$ に対する XANES および EXAFS 測定を行うことで鉄周りの結合距離まで含めた配位構造の検討を行う。

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)) から得られた2種類の $\text{FePt}(\text{CN})_4$ ($1'$, $2'$) および $\text{Fe}(\text{L})[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ ($\text{L}^1 = \text{H}_2\text{O}$ (3); $\text{L}^2 = \text{pyrazine}$ (4)) から得られた2種類の $\text{FePd}(\text{CN})_4$ ($3'$, $4'$) の4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

まず、XANES 領域については、全ての化合物で、7115.5 eV 付近に平面性の高い構造を有していることを示唆する 1s-4pz 電子遷移に帰属される shoulder-edge peak が観測された (図1左)。また、 $1'$, $3'$, $4'$ においては 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 である 7110 eV 付近に明確なピークが観測された一方で、 $2'$ では観測されなかった。これは、鉄イオン周りの平面性の違いを反映しており、 $2'$ がひずみの少ない対称性の最も高い平面性を有していることを示している。

EXAFS 領域においては、 $1'$ と $2'$ においてはわずかに異なるスペクトルを与えた (図1右)。詳細な解析については、粉末X線回折によるリートベルト解析から得られる構造を基にシミュレーションする必要があるが、鉄イオンから約 1.9 Å の距離にシアノ基の窒素が存在していることが分かり、現在予想している構造とは一致する結果であった。一方で、XANES により得られた異なる対称性については、EXAFS 結果からは今のところ考察できていない。

また、 $3'$, $4'$ はほぼ一致する XANES、EXAFS データを与えたことから、異なる前駆体を用いてもほぼ同じ構造を有する $\text{FePd}(\text{CN})_4$ が得られていることが分かった。

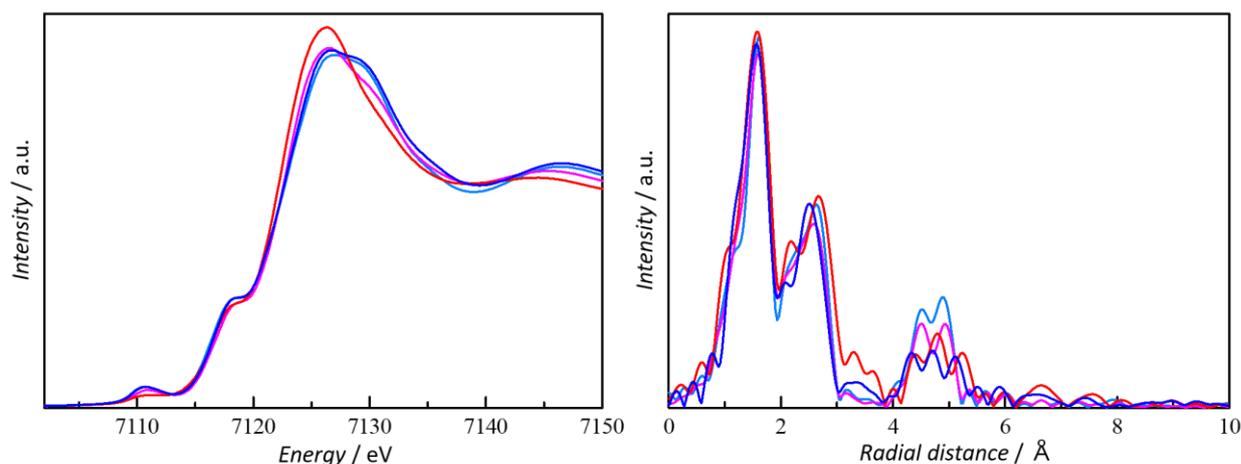


図1. 得られた XANES (左) および EXAFS から求めた Radial distance (右)。 $1'$ (青)、 $2'$ (赤)、 $3'$ (ピンク)、 $4'$ (水色)。

5. 今後の課題

今回行うことのできなかつた放射光での粉末X線回折によるリートベルト解析を行うことで、結晶構造と EXAFS 測定による鉄周りの配位構造の比較を行うことで、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、平面四配位

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（2018年度実施課題は2020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： 2020 年 12 月）