

極性シアノ金属錯体材料の開発と機能開拓

大谷 亮*

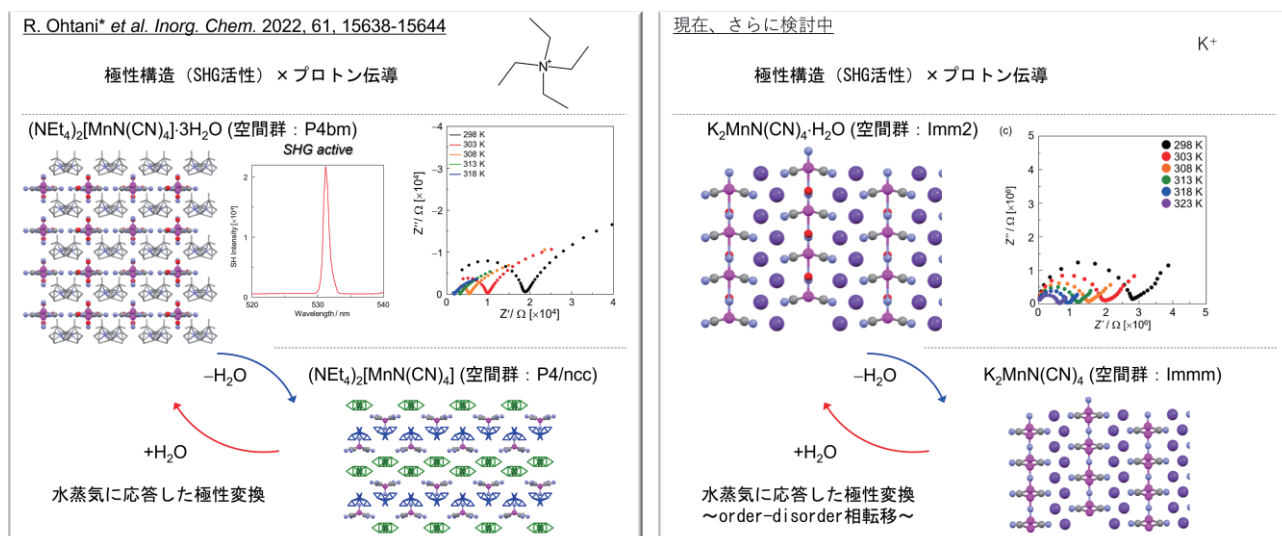
Synthetic and Functional Chemistry of Cyanide-based Polar Materials

Ryo OHTANI*

Polar materials composed of crystal structures without inversion symmetry have been actively investigated as functional materials, but are still difficult to design systematically. Our group has succeeded in synthesizing polar compounds by combining a pentacoordinate complex unit $[\text{MnN}(\text{CN})_4]^{2-}$ with tetraethylammonium cation (NEt_4^+) and potassium cation (K^+), yielded polar proton conductors. Both compounds contain water molecules in the crystal lattice and exhibited proton conduction at room temperature. Uniquely, dehydration treatments by heating gave rise to a structural transition from polar to non-polar structures. This water-dependent polar-nonpolar structural transition is reversible, and second-order harmonic generation (SHG) switching was also demonstrated. Polar proton conductors have rarely been reported, indicating new directions of polar materials.

1. 緒言

チタン酸バリウムを代表とする極性構造物質は強誘電性、圧電性、焦電性を示す機能性材料である。極性構造中の「高度に揃った構造ひずみ」がダイポールを生み出し、電場や圧力に対する応答性に繋がっている。既に実用化もされている一方で、極性構造の設計は極めて難しく、化学的な物質開発において極性物質を設計・合成するためのブレークスルーが求められている。我々は、シアノ金属錯体をベースとして、極性材料開発を進めてきた。特に、分子ユニットの対称性を落とした五配位型極性錯体ユニット $[\text{MnN}(\text{CN})_4]^{2-}$ に着目し、様々な構築素子と組み合わせることで物質開発を行っている。この分子は、四つのシアノ基が xy 平面からズレた傘型であるため、分子ユニットとしてダイポールを持つ点やシアノ基の配位角度により分子ダイポールの変化を誘起できるといった特徴をもつ。これらを最小のダイポールユニットと捉えて錯体ネットワーク中での配列制御を行うことで、極性構造とプロトン伝導を併せ持つ材料が得られてきた（下図）。



2023年2月21日 受理

* 豊田理研スカラー

九州大学大学院理学研究院化学部門

2. (NEt₄)₂[MnN(CN)₄]·3H₂O (前頁図左)

まず、テトラエチルアンモニウムカチオン (NEt₄⁺) と Mn 錯体との組み合わせにより、水分子に応答して極性変換が可能な有機-無機ハイブリッド錯体(NEt₄)₂[MnN(CN)₄]·3H₂O (**1**·H₂O) の合成に成功した。合成直後は空間群 *P4/ncc* で結晶化し、有機カチオンと錯体アニオンユニットが交互に配列した無極性構造体 **1** であった。しかしながら、この結晶を水蒸気にさらすことで、結晶水を取り込み、空間群 *P4bm* へと変化することを見出した。水和した極性構造中では、錯体ユニットはダイポールを打ち消しあうように配列していた一方で、有機カチオンが非対称な形態をとり *c* 軸方向にダイポールをそろえて並ぶことで反転対称性のない結晶構造を構築していた。さらに、脱水処理により空間群 *P4/ncc* へと戻ることも確認できたことから、水の吸脱着に応答した可逆の極性-無極性変換を達成した。この構造変化は、第二次高調波発生 (SHG) 応答のスイッチングからも確かめられた。

また、水吸着体は、プロトン伝導性も示した。室温、湿度 80% 下において、 2.3×10^{-6} S/cm のプロトン伝導度を示した。プロトン伝導度の値としては、他の金属錯体系固体電解質と比較して高いものではないが、極性構造と組み合わせた極性プロトン伝導体は極めて珍しい。この成果は、*Inorganic Chemistry* 誌に掲載された¹⁾。

3. K₂MnN(CN)₄·H₂O (前頁図右)

さらに、カリウムカチオン(K⁺)との組み合わせにおいても極性プロトン伝導体 K₂MnN(CN)₄·H₂O (**2**·H₂O) が得られた。**2**·H₂O は *Imm2* で結晶化しており、錯体ユニットがダイポールをそろえて配列することで極性一次元鎖構造を構築していた。また、加熱脱水により *Immm* の無極性構造 **2** に相転移した。この無極性構造には、錯体ユニットのディスオーダーが観測され、すなわち order-disorder 相転移による極性変換であった。これは、SHG 応答のスイッチングからも確かめられた。また、室温、湿度 80% 下において、 5×10^{-5} S/cm のプロトン伝導度を示した。この **2**·H₂O は評価するうえで良好な単結晶試料が得られることが分かってきており、結晶軸に依存したプロトン伝導の評価をさらに進めている。

4. 結言

本研究は、五配位錯体を用いると、カチオン種を変化させることで系統的に極性化合物が得られる可能性を示している。現在は、さらにさまざまなカチオン種を用いた合成に取り組んでおり、極性プロトン伝導体の機能性材料としての確立を目指すとともに、錯体材料の構造特性に関する基礎的な知見を得るために熱膨張挙動^{2,3)}の解明もすすめている。

REFERENCES

- 1) J. Yanagisawa, K. Tanaka, H. Kano, K. Miyata, B. L. Ouay, R. Ohtani and M. Ohba, *Inorg. Chem.*, **61** (2022) 15638-15644.
- 2) Y. Iwai, M. Nakaya, H. Ohtsu, B. L. Ouay, R. Ohtani and M. Ohba, *CrystEngComm.*, **24** (2022) 5880-5884.
- 3) R. Ohtani, J. Yanagisawa, Y. Iwai, B. L. Ouay and M. Ohba, *Inorg. Chem.*, **61** (2022) 21123-21130.