

〔研究の概要〕

反転対称性のない結晶構造を有する極性化合物は、機能性材料として活発に研究されている一方で、未だ系統的に設計することは難しい。我々のグループでは、五配位型極性錯体ユニット $[\text{MnN}(\text{CN})_4]^{2-}$ とテトラエチルアンモニウムカチオン (NEt_4^+) およびカリウムカチオン (K^+) を組み合わせることで極性化合物を得ることに成功し、極性プロトン伝導体としてふるまうことを見出した。いずれの化合物も、結晶格子中に水分子を含んでおり、室温加湿条件下においてプロトン伝導を示した。また、加熱による脱水処理を行うと無極性構造へと転移した。この水分子の有無に依存した極性-無極性構造転移は可逆的であり、第二次高調波発生 (SHG) のスイッチングも達成された。極性プロトン伝導体はほとんど報告例がなく、極性材料としての新たな可能性を示している。

〔研究経過および成果〕

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。

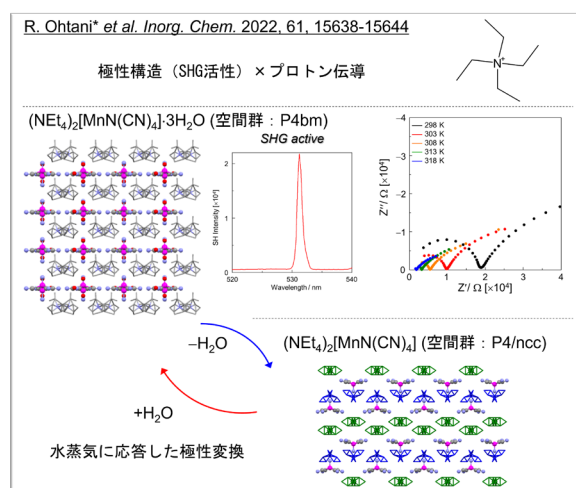


図1. 極性プロトン伝導体 $(\text{NEt}_4)_2[\text{MnN}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と水の吸脱着に応じた極性変換

まず、テトラエチルアンモニウムカチオン (NEt_4^+) と Mn 錯体との組み合わせにより、水分子にตอบสนองして極性変換が可能な有機-無機ハイブリッド錯体 $(\text{NEt}_4)_2[\text{MnN}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 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、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。

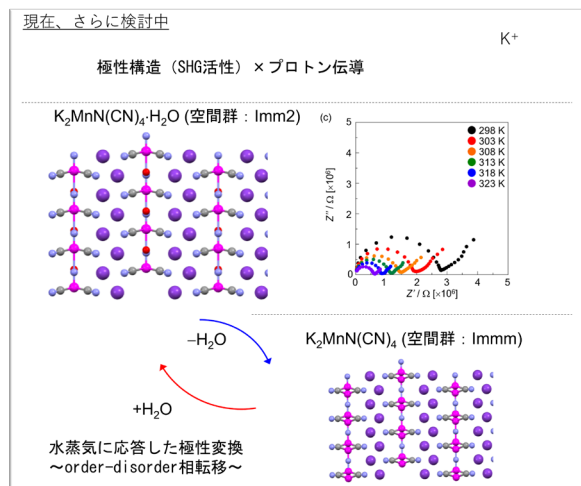


図2. 極性プロトン伝導体 $K_2MnN(CN)_4 \cdot H_2O$ と水の吸脱着に応じた極性変換

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 $K_2MnN(CN)_4 \cdot H_2O$

($2 \cdot H_2O$) が得られた。 $2 \cdot H_2O$ 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 $2 \cdot H_2O$ 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。

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している。

[発表論文]

- "Vapor-induced conversion of a centrosymmetric organic-inorganic hybrid crystal into a proton-conducting second-harmonic-generation-active material"
J. Yanagisawa, K. Tanaka, H. Kano, K. Miyata, B. L. Ouay, R. Ohtani, M. Ohba
Inorg. Chem. **2022**, 61, 15638-15644.
- "Zero area thermal expansion of honeycomb layers via double distortion relaxation in $(PPh_4)[Cu_2(CN)_3]$ "
Y. Iwai, M. Nakaya, H. Ohtsu, B. L. Ouay, R. Ohtani, M. Ohba
CrystEngComm. **2022**, 24, 5880-5884.