

(様式第5号)

極性構造を有する有機—無機ハイブリッド金属錯体の粉末 X 線回折測定

Powder X-ray diffraction measurement of organic-inorganic hybrid metal complexes with polar structures

柳澤純一¹・岩井優大¹・大谷亮²

Junichi Yanagisawa¹, Yudai Iwai¹, Ryo Ohtani²

¹九州大学大学院理学府化学専攻・²九州大学理学研究院化学部門

¹Department of Chemistry, Graduate of Science, Kyushu University, ²Department of Chemistry, Faculty 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、温度可変粉末 X 線回折測定を通して、有機無機ハイブリッド $(\text{NEt}_4)_{2-x}\text{M}_x[\text{MnN}(\text{CN})_4]$ (NEt_4MMn , $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) の構造と極性の相関を調査することを目的とした。粉末 X 線回折パターンから、 NEt_4MMn は温度上昇に伴った構造変化を示し、その構造変化は不可逆的であることが明らかになった。これは、カチオンのコンフォメーションならびにクラスター構造が変化することで生じたと考えられる。現在、構造相転移の観測に成功したのみであり、今後は Rietveld 解析および温度可変の赤外分光 (IR) 測定を行うことで相転移挙動の起源についてより詳細に調査する予定である。

(English)

In this work, we aimed to investigate relationships between structure and polarity for polar crystals $(\text{NEt}_4)_{2-x}\text{M}_x[\text{MnN}(\text{CN})_4]$ (NEt_4MMn , $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) from VT-PXRD measurement. VT-PXRD patterns for NEt_4MMn revealed that irreversible structural changes occur. This result suggested that phase transition occurs due to the conformation change of NEt_4 cation and breaking of cluster structure. In future work, we will investigate the cation conformation and cluster structure from Rietveld analysis and VT-IR measurement.

2. 背景と目的

申請者は、これまで非対称錯体分子 $[\text{MnN}(\text{CN})_4]^{2-}$ を用いた系統的な極性結晶の開発を行ってきた。 NEt_4^+ カチオン、アルカリ金属カチオンおよび $[\text{MnN}(\text{CN})_4]^{2-}$ の複合化により有機無機ハイブリッド $(\text{NEt}_4)_{2-x}\text{M}_x[\text{MnN}(\text{CN})_4]$ (NEt_4MMn , $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) の合成に成功しており、単結晶 X 線構造解析の結果から、 NEt_4NaMn は閃亜鉛型構造、その他三つはシアノ架橋で形成されたクラスター構造を有することを明らかにした。特に、 NEt_4KMn および NEt_4RbMn について、クラスターが同一方向に配列していることから、極性構造の形成が確認された。 NEt_4MMn の相転移挙動について調べるために示差走査熱量測定 (DSC) 測定を行ったところ、昇温及び降温過程における複数の 1 次相転移が観測された。このことから NEt_4MMn における構造相転移の存在が示唆されたが、その詳細については不明であった。そのため本申請では、温度可変粉末 X 線回折測定を行うことで、構造相転移と極

性の相関を評価することを目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

NEt₄MMn の構造評価は、Hilgenberg 社製の X 線結晶解析用キャピラリー (材質: ポロシリケートガラス、長さ: 20 mm、内径: 0.3 mm) に粉末サンプルを封入し、BL-15 の粉末 X 線回折装置を用いて実施した。二次元半導体検出器を 2 θ 走査し、2 θ 角度範囲は 2°~44° の測定条件で行った。温度制御は Cryo (Rigaku) を用いて 200-450 K の範囲で行い、露光 30 second で行った。X 線波長は SRM 640e を用いて校正し、 $\lambda = 1.08 \text{ \AA}$ とした。

4. 実験結果と考察

300 K における回折パターンから、**NEt₄KMn** および **NEt₄RbMn** は極性構造を持つことが確認された。**NEt₄KMn** について、370 K において脱水に伴う回折パターンの変化が確認された。また、420 K における回折ピークに変化が見られなかったことから、**NEt₄KMn** の相転移は **NEt₄⁺** のコンフォメーション変化によるものだと考えられる。また、降温過程における構造の維持が確認されたことから、**NEt₄KMn** の構造変化は不可逆的であることが示唆された。さらに **NEt₄RbMn** について、330 K における構造変化が確認された。また、440 K までの昇温過程において、対称性の増加に伴った回折ピークの減少が観測された。300 K (降温過程)での回折パターンが昇温過程のパターンと異なることから、**NEt₄RbMn** の構造変化は不可逆的であることが示唆された。以上の結果から、**NEt₄MMn** における構造相転移は、**NEt₄⁺** カチオンのコンフォメーション変化ならびにクラスター錯体におけるシアノ架橋の切断が起こることによって生じたと考えられる。

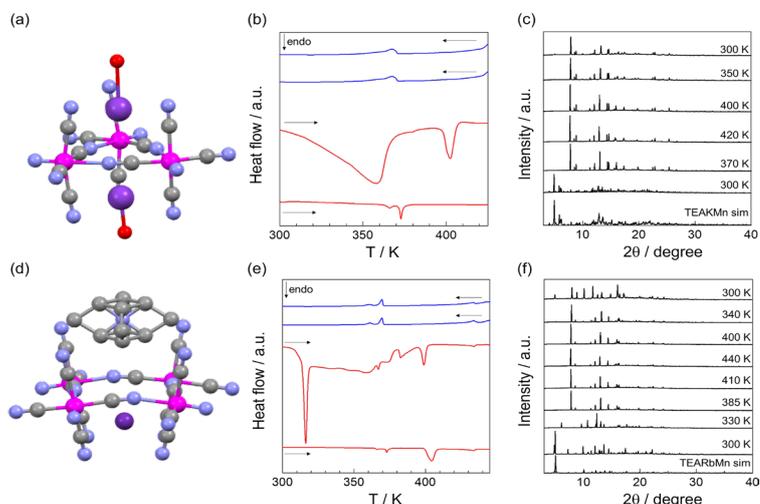


Figure. **NEt₄KMn** の (a) クラスター構造、(b) DSC カーブおよび (c) 回折パターン。 **NEt₄RbMn** の (d) クラスター構造、(e) DSC カーブおよび (f) 回折パターン。

5. 今後の課題

本申請課題の実施により、**NEt₄MMn** の構造相転移の観測に成功したが、現状では構造解析および相転移挙動の起源について明らかになっていない。そのため今後は、Rietveld 解析および温度可変の IR 測定を行うことでより詳細に検討していく必要がある。

6. 参考文献

1. “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.

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)

金属錯体、極性、相転移

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:

2024 年 3 月)