

## プロトン化したヘキサメチレンテトラミンからなるイオン結晶の構造

<sup>1</sup>山口大院・創成科学, <sup>2</sup>東北大・多元研  
○森田萩乃<sup>1</sup>, 星野哲久<sup>2</sup>, 芥川智行<sup>2</sup>, 綱島亮<sup>1</sup>

### Structure of ionic crystal consisting of protonated hexamethylenetetramine

○Hagino Morita<sup>1</sup>, Norihisa Hosino<sup>2</sup>, Tomoyuki Akutagawa<sup>2</sup>, Ryo Tsunashima<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, Japan  
<sup>2</sup>Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan

#### 【Abstract】

Ionic molecular ionic crystals of protonated hexamethylenetetramine (hmta) were newly prepared with changing types of counter anion and numbers of proton on hmta; (hmtaH)Cl (**1**), (hmtaH)Br (**2**) and (hmtaH<sub>2</sub>)(NH<sub>4</sub>)Br<sub>3</sub> (**3**). Single crystal XRD analysis revealed that compound **1** and **2** contains mono-protonated hmtaH<sup>+</sup> crystallized with so-called CsCl-type with 1:1 ratio. On the other hand, compound **3** employs ABX<sub>3</sub> perovskite-type structure. Details in crystallographic analysis and dielectric properties will be discussed.

#### 【序】

正四面体型分子は立方体に類似した高い対称性を有すものの対称中心がないため、構造のわずかな歪によって有限の分極が生じる。また、プロトンや金属イオンで四面体を架橋してできるネットワーク型構造は、アイスルールに伴うマクロスコピックなフラストレーション系など、特徴的な構造物性が多い。この点で、ヘキサメチレンテトラミン(hmta ; Figure 1)は、4つのルイス塩基点を四面体の頂点に持つσ結合からなる球状分子であり、柔軟な分子変形(歪)と対称性の崩れやフラストレーション系などへの発展が期待できるものの、酸性下での安定性が低いために物質開拓が限られてきた。今回、様々なハロゲン化水素を用いて hmta の結晶化を試み、塩化セシウム型の構造をとる (hmtaH)Cl (**1**)と (hmtaH)Br (**2**)、ABX<sub>3</sub>型のペロブスカイト型構造の (hmtaH<sub>2</sub>)(NH<sub>4</sub>)Br<sub>3</sub> (**3**)の3種類の単結晶を単離し、構造と誘電物性を明らかにしたので報告する。

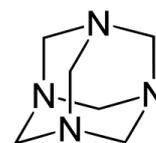


Figure 1. hexamethylenetetramine

#### 【方法 (実験・理論)】

hmta 水溶液と塩酸または臭化水素酸を 1:1 のモル比で混合し、室温で数日放置することで単結晶を得た。また同様の結晶化を、モル比 1:2 で行った場合、臭化水素酸を用いた系でのみ単結晶が得られた。得られた単結晶の構造決定と諸分析を単結晶 X 線構造解析、CHN 元素分析、FT-IR、GC-MS 測定、TG-DTA 測定、DSC 測定、誘電率測定、SHG 測定で行った。

#### 【結果・考察】

単結晶 X 線構造解析 (173 K)・CHN 元素分析から、1:1 の仕込み比で得られた結晶の組成を(hmtaH)Cl (**1**), (hmtaH)Br (**2**)<sup>[1]</sup>と決定した。分子配列は、カチオン(アニオン)の単純格子の中心にある間隙を、アニオン(カチオン)が占めた塩化セシウム型構造に対

応していた。表 1 には、**1**、**2** 及び **3** の結晶系、空間群、水素結合長、構造許容因子( $t$ )をまとめた。カチオン：アニオンの組成が 1:1 の塩では、イオン半径比を  $t$  ( $<1$ )として、 $t > 0.73$  で塩化セシウム型、 $0.73 > t > 0.41$  で塩化ナトリウム型となることが知られている。両者の  $t$  値は塩化セシウム型構造に適したイオンサイズであることを示唆し、実験結果と良い相関があった。

結晶中の hmta はモノプロトン体であり、1 つの  $\text{NH}^+$  がハロゲン化物イオンと  $\text{N}\cdots\text{X}$  距離 3.001 Å (**1**)、3.191 Å (**2**) で水素結合し、立方格子から歪んだ構造を取っていた。それに伴い、hmta 分子の対称性は正四面体  $T_d$  から  $C_3$  と  $m$  にそれぞれ低下したものの、両者の分子骨格や配列に大きな変化はなかった。多結晶試料を用いて誘電率の温度依存性と DSC を評価したところ、分解点近くの 420 K までの温度範囲で、構造相転移を示す顕著な異常は見られず、共に極性結晶であることが示唆された。

**3** は  $(\text{hmtaH}_2)(\text{NH}_4)\text{Br}_3$  の組成であり、単結晶 X 線構造解析から  $(\text{hmtaH}_2)^{2+}$  と  $\text{NH}_4^+$  が  $\text{ABX}_3$  型ペロブスカイトの A、B に対応した構造であった (Figure 2)。6 つの臭化物イオンが八面体の頂点に位置した構造で、内部に存在するカチオン B は元素分析からアンモニウムイオンであることを確認した。hmta は酸性条件下でゆっくりとアンモニウムとホルムアルデヒドに分解することが知られている<sup>[2]</sup>。これまでも、金属を含有しない類似のペロブスカイト型構造が A=有機アンモニウム、B=アンモニウムイオンで報告されている<sup>[3-4]</sup>。無機ペロブスカイト型構造は、構造許容因子 ( $t = (r_A + r_X) / \sqrt{2}(r_B + r_X)$ ) が 0.8 から 1.0 の範囲で得られる。結晶構造から得た hmta の半径を用いて  $t$  の値を見積もったところ、0.84 と立方晶から歪んだペロブスカイト型構造を示唆し、実験結果と良い相関を示した。結晶内の対称性は  $Pma2$  の空間群で自発分極を持った構造であった。誘電率の温度依存性評価を行ったところ 415 K 付近に周波数に低依存な誘電異常が見られた (Figure 3)。当日は、熱分析や構造の温度依存性等と併せ、**1-3** の詳細を報告する予定である。

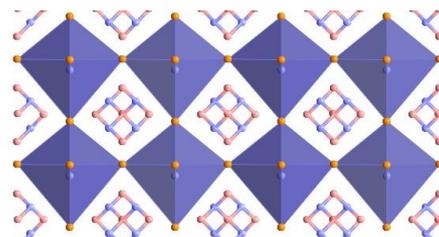


Figure 2. Structure of **3**

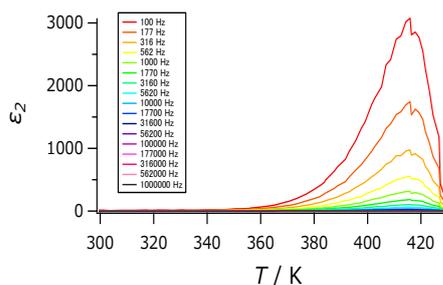


Figure 3. Temperature dependence of dielectric constant (imaginary part) of **3**

Table 1. Structure data of **1**, **2** and **3**

Compound	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Crystal system	Monoclinic	Trigonal	Orthorhombic
Space group	Cm	R3m	Pma2
Hydrogen bond ( $\text{X}\cdots\text{N}(\text{hmta})$ ) / Å	3.001	3.191	disordered
Types of structure		CsCl-type	Perovskite
Tolerance factor	0.74	0.79	0.84

### 【参考文献】

- [1] C.W. Thomas *et al*, *Acta Cryst.* **1983**, C39, 134-136. [2] H. Tada, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 3, 255-263. [3] C. A. Bremner *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10960-10961. [4] R.-G. Xiong *et al*, *Science*, **2018**, 361, 151-155.