

[Mn(N)(CN)₄]²⁻ の集積による一次元マンガン窒化物の合成と強誘電特性

¹熊本大院自然

○柳澤純一¹, 大谷亮¹, 速水真也¹

Synthesis and ferroelectric property of polar 1D manganese nitrides by self-assemblies of [Mn(N)(CN)₄]²⁻

○Junichi Yanagisawa¹, Ryo Ohtani¹, Shinya Hayami¹

¹Department of Chemistry, Graduate School of Science and Technology, Kumamoto Univ.

【Abstract】 In this study, we synthesized new 1D manganese nitrides C₂[Mn(N)(CN)₄] (C = K, Na) by self-assemblies of polar metal complex molecules [Mn(N)(CN)₄]²⁻. X-ray crystal structural analyses for resultant single crystals demonstrated that [Mn(N)(CN)₄]²⁻ complexes were assembled to form 1D chains and these 1D chains arranged in the different manners depending on cation species. From SHG measurement, potassium salt has a polar structure. A 1D-band structure forms in the 1D structure of the potassium salt confirmed by a state density calculation. Physical properties of the potassium salt were investigated by PE and impedance measurements.

【序】

極性結晶は、強誘電性、圧電性、焦電性などの非中心対称性に基づく機能を示すことから、近年注目されている化合物である。しかし、これらは高温・高圧での合成という厳しい合成条件を必要とするもの、あるいは極性構造を持たせるための分子設計が困難なものが多い。そのため極性構造を有する化合物を設計・合成することは困難であり、報告例は数少ないのが現状である。そのため極性結晶の合成についてマイルドな合成条件かつシンプルな分子設計が求められる。そこで当研究室では、極性錯体分子を異方的に集積させることにより極性構造を有する一次元配位高分子を構築し、その物性評価を行うことを目的とした。今回、極性錯体分子 [Mn(N)(CN)₄]²⁻ (**Fig.1**) に着目し、最小単位として分子集積させることで極性一次元配位高分子の合成を行った。

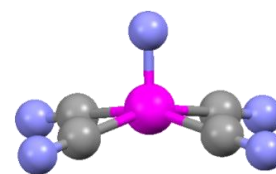


Fig.1. [Mn(N)(CN)₄]²⁻

【結果・考察】

今回、前駆体である (PPh₄)₂[Mn(N)(CN)₄]·2H₂O のカチオンをイオン交換することにより、一次元マンガン窒化物 C₂[Mn(N)(CN)₄] (C = K, Na) の合成に成功した。K 塩は赤茶色、Na 塩は紫色といった色の違いが見られた。単結晶 X 線構造解析より両化合物共にマンガン錯体分子が一次元鎖状に集積していることが分かった。また、集積構造を比較すると、K 塩は極性を有する一次元鎖が同一方向に配列していることから極性構造を有しており (**Fig.2 (a)**)、Na 塩は極性を打ち消し合う向きに配列していることが分かった (**Fig.2 (b)**)。

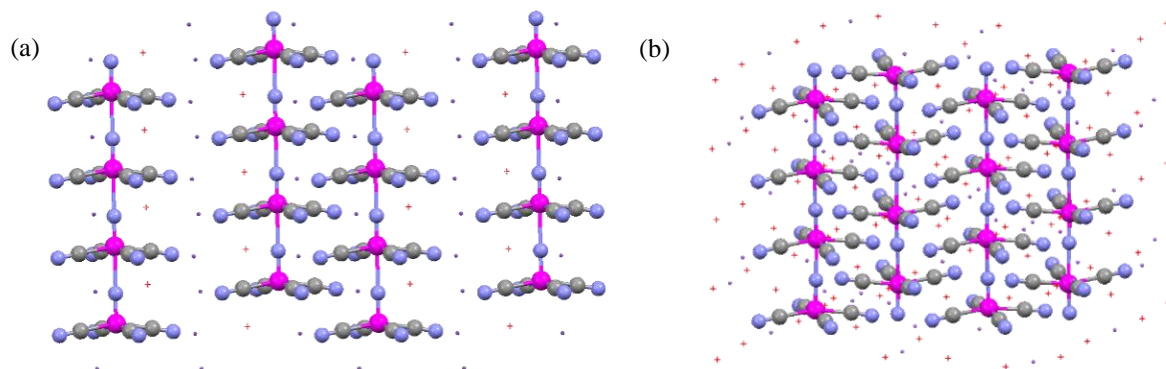


Fig.2. Crystal structure of (a) $K_2[Mn(N)(CN)_4] \cdot H_2O$ and (b) $Na_2[Mn(N)(CN)_4] \cdot 3H_2O$

SHG 測定の結果から、K 塩は極性構造を有していることが明らかになった。固体状態では色が異なる K 塩と Na 塩をそれぞれ水に溶かすと、両化合物ともにオレンジ色に呈色した。それぞれの化合物について固体反射 UV スペクトルを測定すると、吸収帯が K 塩は3つ、Na 塩は2つ確認された。状態理論計算の結果から、K 塩がバンド構造を形成していることが明らかになった。また極性構造が得られた K 塩についてインピーダンス測定および PE 測定を行い、その物性評価を行った。結晶内に水分子が含まれているとき、インピーダンス測定の結果からプロトン伝導が確認された。それに対し結晶内に水分子が含まれていないとき、PE 測定の結果から強誘電特性が確認された(**Fig.3**)。

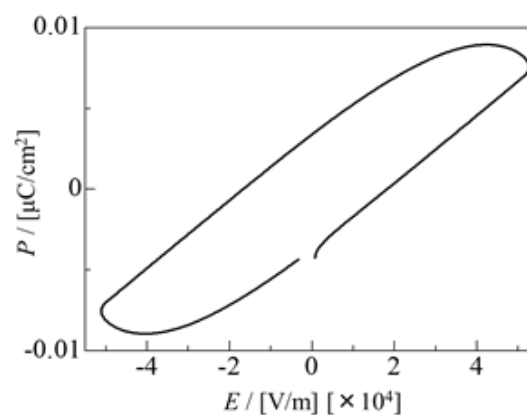


Fig.3. Ferroelectric property in KMn

【参考文献】

[1] K. Wieghardt, *et al.*, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1767-1775.