

トリチオシアヌル酸を配位子としたマンガン二価配位高分子の合成および物性評価

(関学大理) ○松田 慶一・秋吉 亮平・田中 大輔

Synthesis and Characterization of Manganese(II) Coordination Polymer Composed of Trithiocyanuric Acid (*School of Science, Kwansei Gakuin University*) ○Keiichi Matsuda, Ryohei Akiyoshi, Daisuke Tanaka

Coordination polymers (CPs) are hybrid inorganic and organic structures comprising an assembly of metal ions or clusters linked by organic ligands. Recently, sulfide-coordinated CPs (S-CPs) have attracted much attention because of their potential application for use in photocatalysts and electronic devices. However, there are few reports about S-CPs containing 3d transition metal ions despite their unique magnetic and redox properties. In this study, we synthesized new Mn(II) S-CPs $[\text{Mn}_5(\text{OH})_4(\text{ttc})_2]_n$ (**KGF-46**) and characterized its crystal structure and carrier mobility. Single crystal X-ray structural analysis revealed that **KGF-46** formed a three-dimensionally extended structure containing Mn–S bonds.

Keywords : semiconductor; coordination polymer; manganese(II)

配位高分子(CPs)は、金属イオンと有機配位子の無限架橋から構築される結晶性材料である。その中でも、硫黄を配位元素とした配位高分子 (S-CPs) は、高いキャリア輸送特性や狭いバンドギャップを示すことから、光触媒や電子デバイスへの応用が期待され、活発に研究が行われている¹⁾。しかし、従来までの S-CPs の多くは銅一価や銀一価、金一価イオンなど軟らかい Lewis 酸から構成されており、磁気特性やレドックス特性の発現が期待される 3d 遷移金属から成る S-CPs の報告例は極めて少ない。そこで本研究では、マンガン二価イオンとトリチオシアヌル酸ナトリウム (Na_3ttc) を用いて、3d 遷移金属から成る S-CPs の合成を目指した (Figure 1)。

硝酸マンガンを Na_3ttc を水-アセトニトリル混合溶媒中に溶解させ、ソルボサーマル合成することで黄色ブロック結晶を得た。得られた結晶について、単結晶 X 線回折測定を行ったところ、 $[\text{Mn}_5(\text{OH})_4(\text{ttc})_2]_n$ の組成を有する新規 S-CPs (**KGF-46**) であることが明らかになった。**KGF-46** の結晶構造中には、4 つの硫黄および 2 つの酸素が配位した六配位のマンガンと 1 つの硫黄および 2 つの酸素、1 つの窒素が配位子した五配位のマンガンが存在しており、それらが $\mu_2\text{-O}$ によって架橋されることによって三次元構造を形成していた (Figure 2)。また、時間分解マイクロ波伝導測定の結果、**KGF-46** は光伝導性 ($\phi\Sigma\mu_{\text{max}} = 3.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を示し、半導体特性を有することが明らかになった。発表当日は、結晶構造および光伝導特性の詳細を報告する。

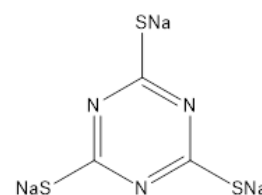


Figure 1. Na_3ttc の構造式

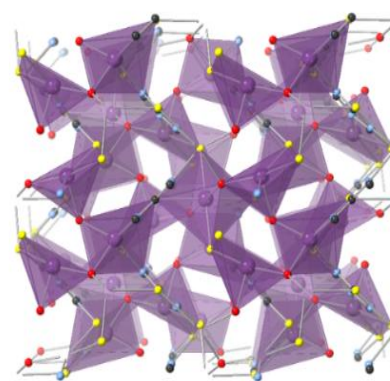


Figure 2. **KGF-46** の結晶構造

- 1) Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers Composed of Sulfur-based Nodes. Y. Kamakura, D. Tanaka, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 523.