

- ・ 水蒸気に応答するシアニドマンガン錯体ハイブリッドの合成と相転移  
(九大理<sup>1</sup>・九大院理<sup>2</sup>) ○前田将太郎<sup>1</sup>・大谷亮<sup>2</sup>・大場正昭<sup>2</sup>・

# Synthesis and phase transition of a water responsive cyanide-based manganese hybrid

Our group has developed cyanido-based organic-inorganic hybrid materials exhibiting dynamic and responsive properties. Here, we synthesized a new organic-inorganic hybrid, (1-ethylpyridinium)<sub>2</sub>[MnN(CN)<sub>4</sub>]. By changing crystallization solvents, we obtained two different crystalline phases depending on the water content. Specifically, a fully hydrated compound, (1-ethylpyridinium)<sub>2</sub>[MnN(CN)<sub>4</sub>]·8/3H<sub>2</sub>O (PyC2Mn<sub>tri</sub>) consisted of trinuclear clusters while partial dehydrated phase (1-ethylpyridinium)<sub>2</sub>[MnN(CN)<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O (PyC2Mn<sub>1D</sub>) is the 1D assembly via nitrile-bridging. These two phases melted at relatively low temperatures around 350K.

*Keywords; cyanido; phase transition*

有機無機ハイブリッド材料は有機材料と無機材料を組み合わせた新しい機能性材料として注目されている。我々のグループでは、シアニド金属錯体と有機カチオンを組み合わせることで化学的応答性を示す有機無機ハイブリッドの合成を進めている。本研究では、新規有機無機ハイブリッド(1-ethylpyridinium)<sub>2</sub>[MnN(CN)<sub>4</sub>]の結晶構造、相転移、水蒸気応答性について報告する。(PPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[MnN(CN)<sub>4</sub>]と(1-ethylpyridinium)<sub>2</sub>[NTf<sub>2</sub>]を反応させて、水による再結晶を行うことで、水和状態の赤色結晶(1-ethylpyridinium)<sub>2</sub>[MnN(CN)<sub>4</sub>]·8/3H<sub>2</sub>O(PyC2Mn<sub>tri</sub>)を得た。100 Kにて単結晶構造解析を行ったところ、シアノ架橋による三核錯体を形成し、空間群 *P2<sub>1</sub>/c* で結晶化した。DSC 測定を行ったところ、PyC2Mn<sub>tri</sub> は 343.5 K で融解し液体状態となったのち、紫色の結晶に変化することが分かった。そこで、エタノールによる再結晶を行ったところ (1-ethylpyridinium)<sub>2</sub>[MnN(CN)<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O (PyC2Mn<sub>1D</sub>) が得られた。PyC2Mn<sub>1D</sub> はニトリド架橋による一次元鎖構造を有し、空間群 *Pmmn* であった。さらに、PyC2Mn<sub>1D</sub> は 358.1 K で融解することが分かった。また、PyC2Mn<sub>tri</sub> と PyC2Mn<sub>1D</sub> 間は、室温における真空引きおよび水蒸気暴露により化学的に変換できることも見出している。

