

## 2A06

### 水素結合型ビイミダゾール錯体から得られた 混合原子価結晶の構造と性質

(東理大理<sup>1</sup>・阪市大院理<sup>2</sup>)

○細田 廣之<sup>1</sup>, 齊城 洋之<sup>1</sup>, 村山 朗<sup>1</sup>, 宮里 裕二<sup>1</sup>, 市村 彰男<sup>2</sup>, 田所 誠<sup>1</sup>

【緒言】酸化還元活性な遷移金属イオンを構築素子とするナノ多孔質結晶は、酸化還元反応に対して空孔を媒体にしたイオンや電子の出入りが可能のため、結晶構造を保ったまま骨格自身の酸化還元を行うことができる。この反応は酸化還元活性な金属イオンをもたないアルミノシリケートなどから作られるゼオライトやメソポーラスシリカでは見られない反応である。我々は相補的な分子間水素結合を介して連結することができる金属錯体

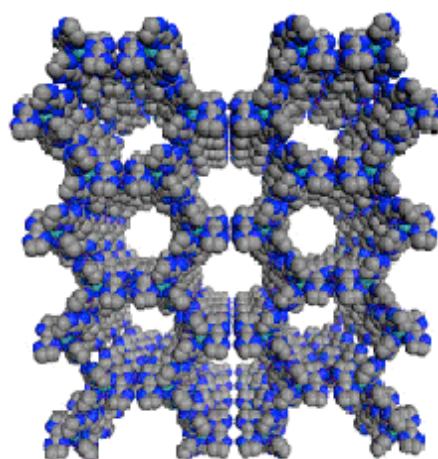


図1 [Ru<sup>III</sup>(Hbim)<sub>3</sub>]の多孔質結晶

[Ru<sup>III</sup>(Hbim)<sub>3</sub>] (Hbim<sup>-</sup> = 2,2'-biimidazolate)を用いて~ 2 nmのチャンネルサイズをもつ一次元ナノチャンネル型の多孔質結晶{[Ru<sup>III</sup>(Hbim)<sub>3</sub>]}<sub>n</sub> (1)を合成することに成功した。(図1)この結晶1を上向きに作用電極にメンブランフィルターによって固定化し、結晶固体のCV(cyclic voltammetry)を測定すると図2のように可逆な2段階の幅広い電子移動過程が観測された。この1は多孔質結晶骨格を保ったまま、骨格にあるRu<sup>III</sup>イオンを可逆的にRu<sup>II</sup>イオンへ還元したものと考えている。今回、我々は1が2段階の酸化還元反応をする上で、途中に出現すると考えられる混合原子価状態の単離を目指した。その結果、[Ru<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>bim)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>と[Ru<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>bim)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>を1:1で混合した塩基性溶液から析出した結晶はカウンターカチオンとして[K(BnOMe)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (BnOMe = methylbenzoate)を含んだ{[Ru<sup>III</sup>(Hbim)<sub>3</sub>][Ru<sup>II</sup>(Hbim)<sub>3</sub>]}<sub>n</sub>の混合原子

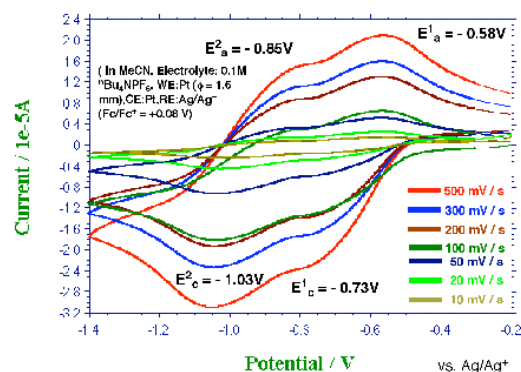


図2 結晶1の固体のCVスペクトルの速度変化

価錯体であることが明らかになった。その混合原子価錯体 2 の構造と性質について報告を行う。

【結果と考察】 得られた単結晶 2 の結晶学的なデータは *Hexagonal, R-3, T = 300 K, a = 18.0224(8) Å, b = 18.0244(8) Å, c = 22.7887(19) Å, V = 6411.7(7) Å<sup>3</sup>, Z = 3, R<sub>1</sub> = 4.52 %, wR<sub>2</sub> = 14.29 %, GOF = 1.067* であった。2 は、[Ru(Hbim)<sub>3</sub>] の光学異性体である Δ 体と Λ 体が交互に水素結合によって連結されたネットワークをもつ二次元のハニカムシート構造を形成している。このハニカムシートの空孔の中に [K(BnOMe)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> の錯体が挿入されており、電荷のバランスを考えると Ru<sup>II</sup> と Ru<sup>III</sup> が交互に配列した混合原子価状態をとるものと考えられる。(図 3 と図 4) 各ハニカムシートは c 軸に沿って積層しており、そのシートの積層が一部ずれることによって 1 次元のオープンチャネルを形成していなかった。混合原子価状態を確かめるため XPS 測定を行った。(図 5) Ru<sup>II</sup> 3d<sub>5/2</sub> の 281.6 eV とおよび Ru<sup>III</sup> 3d<sub>5/2</sub> の 283.5 eV の両方のピークが同時に観測され、K の 2P<sub>1/2</sub> の 297.3 eV と

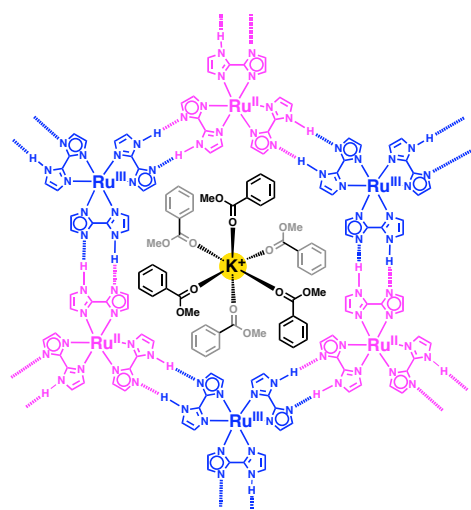


図3 空孔内部に取り込まれたK<sup>+</sup>の模式図

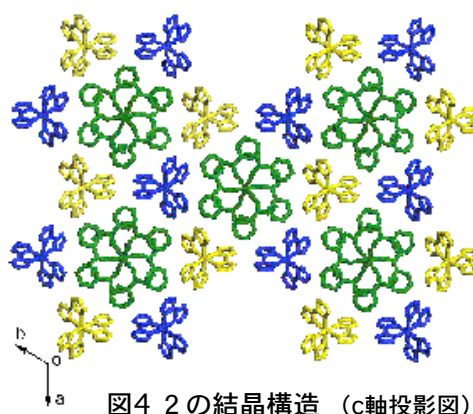


図4 2 の結晶構造 (c軸投影図)

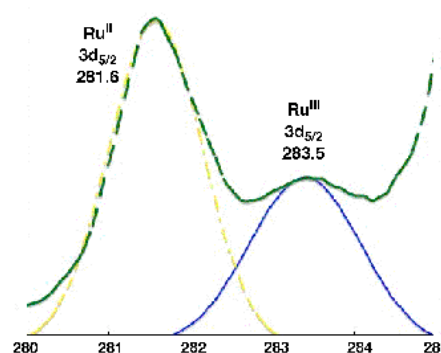


図5 単結晶 2 のXPSスペクトルによるRu<sup>II</sup> とRu<sup>III</sup> の同定

2P<sub>3/2</sub> の 294.3 eV も観測された。一方、単結晶 2 を用いて交流インピーダンス測定を行った。その結果、試料の伝導度を  $1.34 \times 10^{-5}$  [S / cm] と見積もった。

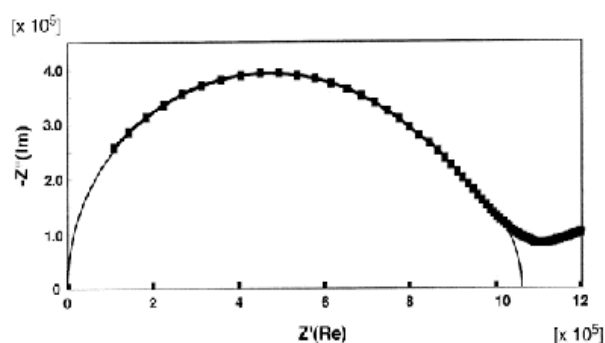


図6 2 の交流インピーダンス測定結果