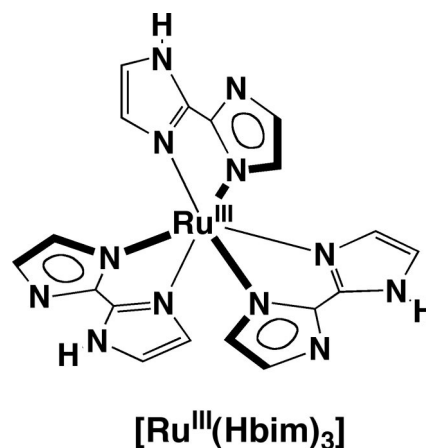


3P001

酸化還元型分子性多孔質結晶への 電気化学的カチオン性物質の取り込み

(東理大理¹, 阪市大院理²) ○村山 朗¹, 細田廣之¹, 齋城洋之¹, 市村彰男²,
宮里裕二¹, 田所 誠¹

【序】ナノメートルスケールのチャンネル空孔を持つ多孔質結晶は、その内部空間がすでにナノフィールドの微小環境にあり、この空間へ導入された機能性分子の研究はナノ環境下の特有な物性を示すものと考えられる。このような観点からゼオライトやメソポーラスシリカのようにポーラス空間を持つ物質は、ナノ空間環境を提供する重要な物質群である。しかし、この無機多孔質物質は大きな単結晶や均一の空孔構造を作ることが難しく、そのため X 線結晶構造解析のような手法を用いて分子レベルでのゲスト構造や反応解析を行うことが難しかった。我々は、分子を構築素子とする自己組織化反応を研究することによって、ゼオライトのように精密な構造をもち、メソポーラスシリカのような大きな空孔構造をもつ分子性ゼオライトの単結晶 $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Hbim})_3]\}_n$ (1) ($\text{Hbim}^- = 2,2'$ -biimidazolate) を構築することに成功した。この 1 の結晶の特徴は、通常は無機多孔質物質にはない酸化還元活性な $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Hbim})_3]$ からなり、また幅約 2 nm の一次元ナノチャンネル空孔を形成することである。(図 1) そのため、酸化還元メディエーター (mediator) などを用いることによって、溶液中で単結晶状態のまま多孔質骨格にある Ru^{3+} イオンを Ru^{2+} イオンへ還元することが可能である。この酸化還元過程の研究から 1 の空孔内に電解質のカチオン部分を取り込めることが分かった。



【実験】構築分子である $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Hbim})_3]$ は $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と H_2bim をエチレングリコール中で、Microwave を 5 分間照射することによって合成した。得られた粗生成物を強塩基性エステル溶媒から再結晶することによって、青色の六角柱状晶 1 を作成した。良質の 1 の結晶を選別して、電解質として ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 M)、および電解メディエーターとして $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cp})_2](\text{PF}_6)$ (10^{-3} M) をアセトニトリル (MeCN) 中に溶かし、およそ数 μA の定電流電解還元を行なうことで緑色あるいは黄色の還元型結晶を得た。さらに、 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cp})_2](\text{PF}_6)$ が電解メディエーターとして働くことを、上向きに設置した作用電極 (grassy carbon) に 1 をメンブランフィルターで固定化し、CV (Cyclic Voltammetry) 測定を行なうことで実証した。

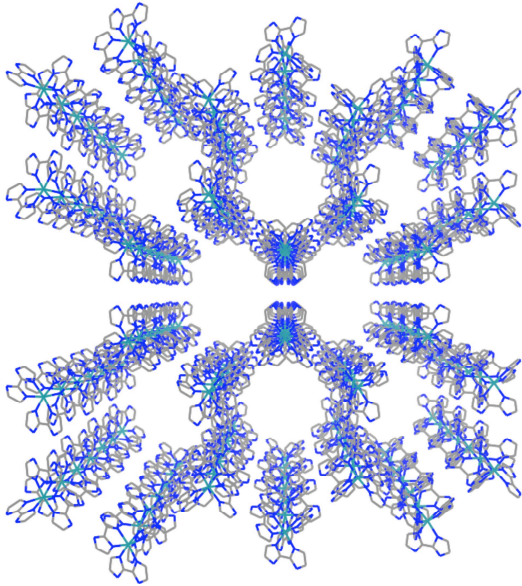


図1 1の一次元チャンネル型構造 (c軸投影図)

還元を行なうことで緑色を経て、黄色の状態に変化した。一方、 $1\ \mu\text{A}$ による15時間の電解還元では緑色の結晶のみ得られることが分かった。 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cp})_2](\text{PF}_6)$ が1に対して電解メディエーターとして働いているCVの結果を図2に示す。 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cp})_2](\text{PF}_6)$ は $-1.31\ \text{V}$ (vs. Ag/Ag^+)に可逆な還元電位を示すことが分かった。これに対して、1を作用電極上に載せたCVでは、その還元電位が $-1.36\ \text{V}$ にシフトしており、還元電流も ~ 20 倍以上も大きく増加していることが観測された。これは $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cp})_2]$ が、結晶の空孔内に取り込まれて骨格にある $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Hbim})_3]$ を $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Hbim})_3]$ に一部還元し、生じた $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cp})_2]^+$ が電極により再び $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cp})_2]$ に還元される過程を観測しているものと考えている。一方、

$-0.4\ \text{V} \sim -1.2\ \text{V}$ に掛けて幅広い2段階の可逆なピークが観測されている。これは $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cp})_2]$ が存在しないときにも観測されており、1の結晶自身が水素結合中のプロトン移動を伴って酸化還元反応をするための電流値と考えている。

【結果と考察】 1では構築素子である $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Hbim})_3]$ の光学異性体である Δ 体と Λ 体が交互に相補的な分子間水素結合したハニカムシート構造を形成していることが分かった。このハニカムシートが空孔を揃えるようにc軸方向に積層することによって、多孔質結晶を構築している。チャンネル空孔内には溶媒分子であるエステル類が激しいディスオーダーを伴って挿入されていることが分かった。構造解析ではPLATON(Squeeze)を用いて解析を行なった。この1は電流値 $10\ \mu\text{A}$ でおよそ15時間、定電流電解

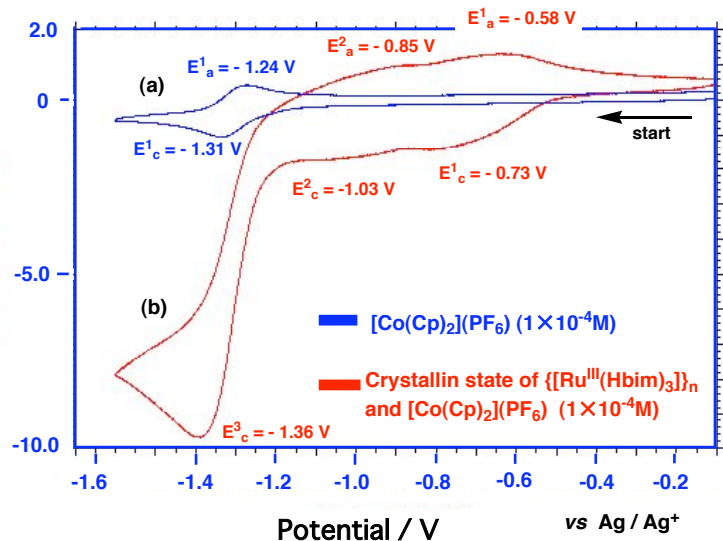


図2 (a) $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cp})_2](\text{PF}_6)$ のCVスペクトル
(b) 結晶1をサンプリングしたもののCVスペクトル