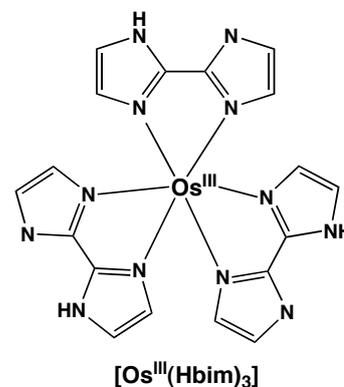


水素結合型オスミウム錯体からなる多孔質結晶の構造と性質

(東理大理¹, 阪市大院理²)○齊城 洋之¹, 渡辺 一弘¹, 宮里 裕二¹, 市村 彰男², 田所 誠¹

【序】ナノサイズ空孔をもつ固体としてゼオライトやメソポーラスシリカなどが知られているが、これらはいずれも無機原子から作られており、空孔構造の次元性や化学的な性質をデザインすることは難しい。私たちは分子の分子間相互作用部位を設計することによって、その自己組織化を行い、メソポーラスな多孔質結晶を構築できることを示してきた。このような多孔質分子結晶は、構築素子に光学活性分子、酸化還元活性分子、キラルな分子などの機能性を導入することで空孔自身を機能化できるであろう。今回、Os(III)から Os(II) への可逆な酸化還元活性な機能性をもつ分子 $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{Hbim})_3]$ ($\text{Hbim}^- = 2,2'$ -biimidazolate monoanion) を用いて ~ 2 nm のサイズをもつ 1 次元ナノチャンネル空孔をもつ多孔質結晶 $\{[\text{Os}^{\text{III}}(\text{Hbim})_3]\}_n$ (1) を構築したのでその報告を行う。得られた多孔質結晶は酸化還元活性なナノ細孔をもつため、電気化学的に酸化・還元することによって電解質カチオンを空孔内に吸蔵・放出するような物性をもつと考えられる。



【結果と考察】構築素子の $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{Hbim})_3]$ は、 $(\text{NH}_4)_2\text{Os}^{\text{IV}}\text{Cl}_6$ と H_2bim をエチレングリコール溶液中で microwave を 5 分間照射することによって合成し、エステル系溶媒からの再結晶によって青色の六角柱状晶として 1 を得た。得られた単結晶 1 の結晶学的なデータは *Monoclinic*, $P2_1/c$, $T = 173$ K, $a = 15.306(3)$ Å, $b = 31.909(6)$ Å, $c = 17.097(3)$ Å, $\beta = 109.984(3)^\circ$, $V = 7847(3)$ Å³, $Z = 8$, $R_1 = 6.73\%$, $wR_2 = 15.4\%$, $GOF = 0.721$ であった。(PLATON(*Squeeze*)を用いて多孔質チャンネル内に存在するディスオーダーした溶媒分子の電子密度を平均化して解析を行った。) 1 の結晶構造を多孔質チャンネルの存在する a 軸方向から見た図を図 1 に示す。まず、 $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{Hbim})_3]$ の

光学異性体である Δ 体と Λ 体が交互に Hbim-配位子の N-H \cdots N 型の分子間水素結合によって連結された 2 次元のハニカムシートのネットワーク ((6,6)-net) を作り、このシート構造が空孔を揃えるように a 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こと

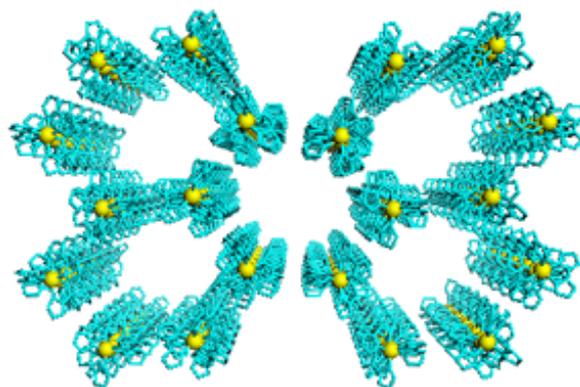


図1 1の結晶構造 (a 軸投影図)

が分かった。この空孔構造は約 ~ 2 nm サイズのチャンネル空孔内に溶媒分子であるエステル類の分子が激しいディスオーダーを伴って挿入されているものと考えられる。結晶は空孔内からエステル類が希散すると同時に、アモルファスに変化するが IR スペクトルによれば骨格構造を維持する本質的な分子間水素結合は壊れてい

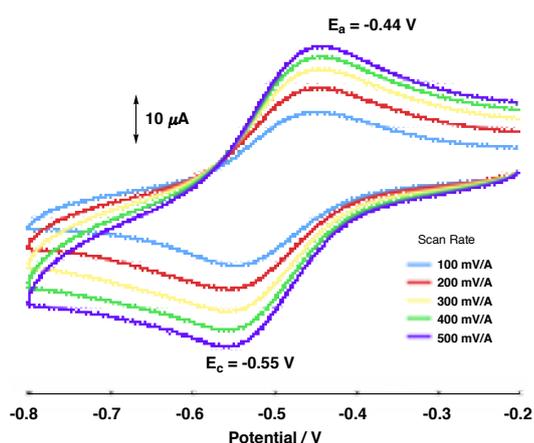


図2 $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3]^{3+}$ のCVスペクトルの速度変化

速に基づいた可逆性の波であることが示唆された。UV スペクトルを図 3 に示す。600 nm 付近に MLCT 遷移に基づいた吸収帯が観測された。1 を結晶状態のまま Os^{III} から Os^{II} へと還元して、電解質カチオンを取り込む反応については今後の課題である。

ないものと考えられる。この1を、トリフルオロ酢酸でプロトン化した $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3]^{3+}$ の MeCN 中での CV (Cyclic Voltammetry) 測定の結果を図 2 に示す。CV 測定の結果、 -0.55 V (vs. Ag/Ag^+) に $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{Hbim})_3]^0 / [\text{Os}^{\text{II}}(\text{Hbim})_3]^-$ だと考えられる可逆な酸化還元波が観測された。(図 2) これらは、掃引速度の $1/2$ 乗に対して、電流値の値をプロットすると比例することから、拡散律

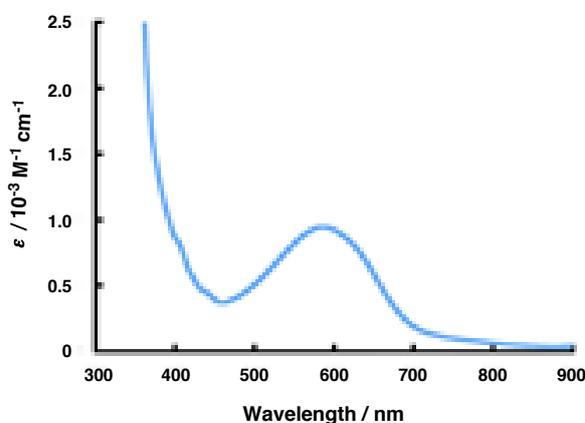


図3 $[\text{Os}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{bim})_3]^{3+}$ のUVスペクトル