

2D17

## 一次元細孔を有する 4 本鎖 MX-tube 白金錯体の構造と プロトン伝導性

(京大院理<sup>1</sup>、JST-CREST<sup>2</sup>、JASRI/SPring-8<sup>3</sup>)

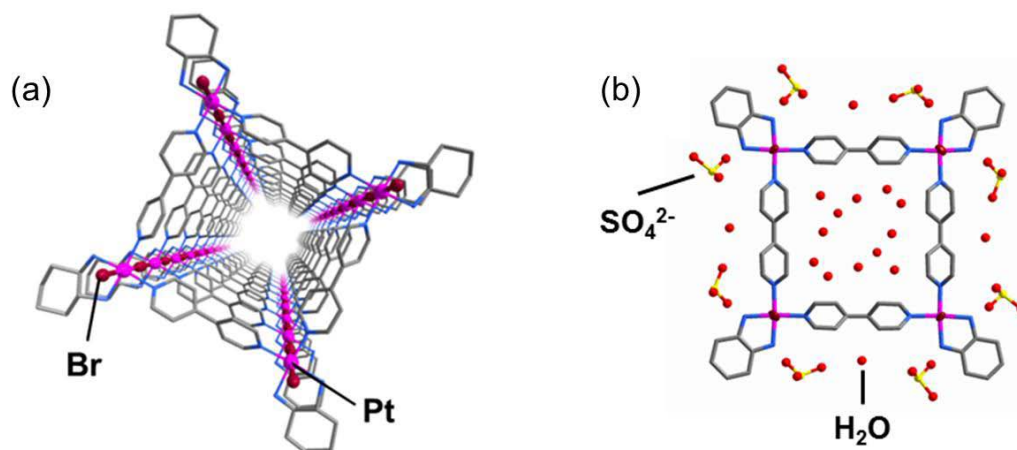
大竹研一<sup>1</sup>・大坪主弥<sup>1,2</sup>・杉本邦久<sup>3</sup>・藤原明比古<sup>3</sup>・北川宏<sup>1,2</sup>

### Structures and Proton conductivities of 4-legged MX-tube Pt Complexes having 1-D pore channel

(<sup>1</sup>Kyoto Univ.; <sup>2</sup>JST-CREST; <sup>3</sup>JASRI/SPring-8)

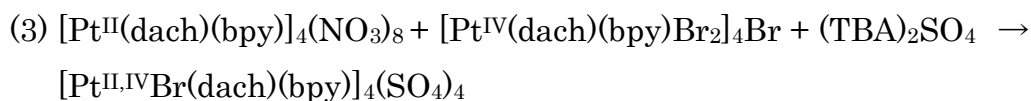
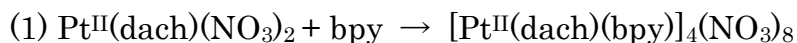
○Ken-ichi OTAKE,<sup>1</sup> Kazuya OTSUBO,<sup>1,2</sup> Kunihisa SUGIMOTO,<sup>3</sup> Akihiko  
FUJIWARA,<sup>3</sup> Hiroshi KITAGAWA<sup>1,2</sup>

【緒言】疎水性空間に取り込まれた水分子における水素結合ネットワークでのプロトンの輸送現象は、生体膜のイオンチャネルにおけるプロトン移動のモデルとして注目されており、カーボンナノチューブや超分子結晶細孔を用いて、理論・実験両面で盛んに研究されている[1,2]。今回我々は、疎水性の一次元細孔を持ち、かつ、高い設計性を有する系として 4 本鎖 MX-tube 錯体に着目した。4 本鎖 MX-tube 錯体  $[\text{Pt}(\text{dach})(\text{bpy})\text{Br}]_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  (dach = 1,2-diaminocyclo-hexane bpy = 4,4'-bipyridine)は、4 本の金属-ハロゲン鎖(MX-chain)が有機分子 bpy により架橋された tube 構造を有している(Fig.1)。tube 内部は、結晶水が存在しており、水素結合ネットワークを形成している。本研究では、一次元細孔を有する 4 本鎖 MX-tube 錯体におけるプロトン伝導特性を評価することを目的とした。



**Fig. 1**  $[\text{Pt}(\text{dach})(\text{bpy})\text{Br}]_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造  
(a)tube骨格 (b)カウンターアニオン及び結晶水

【合成】 4 本鎖 MX-tube 錯体の合成は以下の反応により行った。



(TBA = tetrabutylammonium)

【実験】  $[\text{Pt}(\text{dach})(\text{bpy})\text{Br}]_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$  の単結晶を作成し、単結晶構造解析、水吸着組成等温線測定、及び単結晶試料での加湿下における交流インピーダンス測定を行った。

【結果と考察】 水吸着組成等温曲線測定の結果から、最大約 32 分子の水分子の吸着が観測された(Fig. 2)。単結晶構造解析における結果との比較から、tube 内に約 8 分子、tube 外に約 24 分子の水分子が吸着されることが推察された。単結晶試料を用いた交流インピーダンス測定を行った結果、加湿によって結晶中に水分子が取り込まれるのに伴い、プロトン伝導性の大きな向上が見られ、95%RH 55°C 下で  $1.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  という非常に高いプロトン伝導性を示した(Fig. 3)。アレニウスプロットから、活性化エネルギーは約 0.3 eV であり、プロトン伝導が Grotthuss 機構で起きていることが示唆された。当日は、プロトン伝導性の起源について、カウンターアニオンの異なる同形構造の試料の測定結果を含めて、詳細な解析結果について報告する。

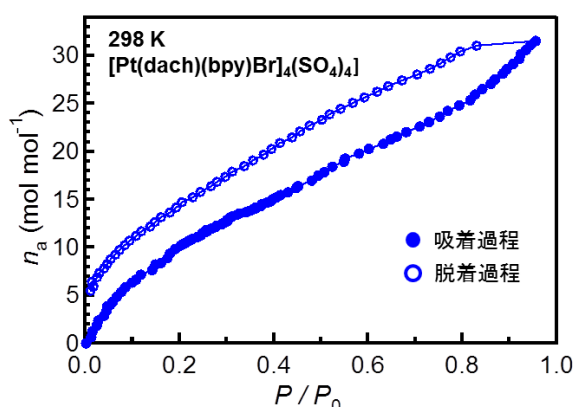


Fig. 2 水吸着組成等温線測定

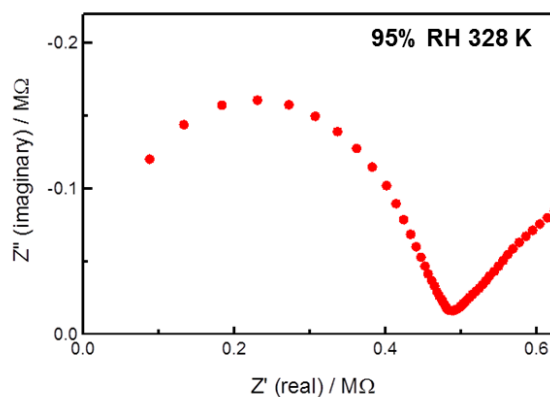


Fig. 3 Nyquistプロット

[1] F. Zhu, K. Schulten, *Biophysical Journal*, **2003**, 85, 236

[2] M. Tadokoro, *Chem. Commun.*, **2006**, 1274