大きな開口径を有する

新規4本鎖 MX-tube 錯体の構造と電子状態

(京大院理¹、JST-CREST²、JASRI/SPring-8³)

大竹研一¹·大坪主弥^{1,2}·杉本邦久³·藤原明比古³·北川宏^{1,2}

The structure and electronic state of a novel four-legged MX-tube typed Platinum complex with large-pore aperture size. (¹Kyoto Univ.; ²JST-CREST; ³JASRI/SPring-8) •Ken-ichi OTAKE,¹ Kazuya OTSUBO,^{1,2} Kunihisa SUGIMOTO,³ Akihiko FUJIWARA,³ Hiroshi KITAGAWA^{1,2}

【緒言】 – 次元ハロゲン金属錯体(MX-chain)は直線状に金属とハロゲンが並んだ骨格 を有し、構成要素(金属、架橋ハロゲン、配位子、カウンターアニオン)の置換による 電子状態や物性の制御が可能である。我々は、次元クロスオーバー領域における物性 探索の観点から、MX-chain を拡張させた種々の 2 本鎖 MX-ladder 錯体や 4 本鎖 MX-tube 錯体を開拓し、鎖の本数に依存した新しい電子状態を見出している ¹⁻³。今 回、チューブ骨格の開口径の制御による新奇物性の探索を目的として、ビスピリジル ベンゼン(1,4-bis(4-pyridyl)benzene, bpb)を用いた、これまでで最大の開口径(*ca.* 1.5 nm) を 有 す る 4 本 鎖 MX-tube 型 白 金 錯 体 [Pt(en)(bpb)X]₄(SO₄)₄ (en = ethylenediamine; X = Br (1), Cl (2))を新規に合成したので、その構造及び物性につい て報告する。



<u>Fig.1</u> 新規の4本鎖 MX-tube 錯体[Pt(en)(bpb)X]₄(SO₄)₄(1)の結晶構造(100 K)

【合成】4 本鎖 MX-tube 錯体(1), (2)の合成は以下の式のように、四角形錯体 [Pt(en)(bpb)]4(SO4)4をそれぞれ、塩素酸化、臭素酸化することで針状の単結晶を得た。 $[Pt(en)(bpb)]_4(SO_4)_4 + X2 \rightarrow [Pt(en)(bpb)X]_4(SO_4)_4 \quad (X = Br (1), Cl (2))$

【結果と考察】

単結晶X線構造解析により得られ た1の構造を Fig.1 に示す。4 本の MX 鎖が bpb により架橋された 4 本鎖の tube 構造を形成している。 また2も同様の骨格を有すること が単結晶構造解析により確認され た。1、2はRaman スペクトルにお いて高次の倍音を伴う強いv(Pt-Br) モード及び、拡散反射スペクトルに おける IVCT(原子価間電荷移動遷 移)ピークを示すことから、tubeを 構成する1本のMX鎖の電子状態 は混合原子価状態(… Pt²⁺… Br -



Fig. 21 の水吸着・脱着組成等温曲線

 $Pt^{4+} - Br \cdots$)にあることが示唆された。

1、2 は開口径約 1.5 nm に達する大きな疎水性一次元ナノ細孔を有しており、大き なヒステリシスを伴う水吸脱着挙動を示す (Fig. 2)。また1、2の疎水性ナノ細孔中 で、包摂水が特徴的なクラスター構造を形成することを単結晶構造解析から明らかに した。インピーダンス測定を行ったところ、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た。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 Grottuss 機構で起 きていることが示唆された(Fig 3)。 当日は、骨格の構造・電子状態及び、 疎水性一次元ナノ細孔に起因した物 性について詳細に議論する。

References

[1] A. Kobayashi, et al. J. Am. Chem. Soc, 2006, 128, 12066 [2] K. Otsubo, et al. Nat. Mater, 2011, 10, 29 [3] K. Otsubo and H. Kitagawa, CrystEngComm, 2014, 16, 6277.



Fig. 31,2のプロトン伝導度の温度依存性