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

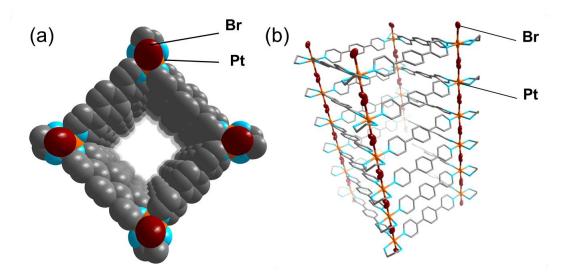
(京大院理¹、JST-CREST²、JASRI/SPring-8³)

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 KITAGAWA¹,²

【緒言】一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[$Pt(en)(bpb)X]_4(SO_4)_4$ (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。

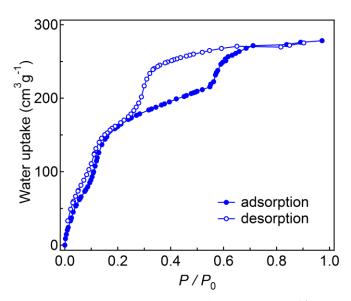


<u>Fig. 1</u> 新規の 4 本鎖 MX-tube 錯体[Pt(en)(bpb)X]₄(SO₄)₄ (1)の結晶構造 (100 K)

【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 $[Pt(en)(bpb)]_4(SO_4)_4$ 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 → $[Pt(en)(bpb)X]_4(SO_4)_4$ (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 - Pt⁴+ - Br …)にあることが示唆された。



<u>Fig. 2</u>1の水吸着・脱着組成等温曲線

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

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

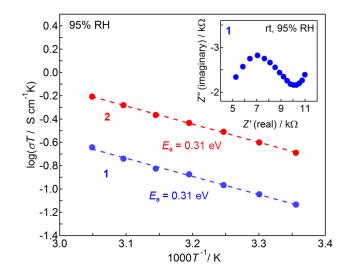


Fig. 3 1, 2 のプロトン伝導度の温度依存性