

3P055

水素結合型 Ru 錯体から作られる導電性多孔質結晶の電気化学的挙動
(東理大理*, 中央理工**)○西村僚太*, 芳賀正明**, 亀渕 萌*, 田所 誠*

Electrochemical redox behaviors of conductive nanoporous crystal constructed
from H-bonding ruthenium complexes

(TUS*, Chuo Univ.**)
○Ryota Nishimura*, Masa-aki Haga**, Hajime
Kamebuchi*, Makoto Tadokoro*

【序論】強い水素結合で連結された金属錯体の混合原子価状態をもつ結晶は、結晶固体のまま PCET (proton-coupled electron transfer) を起こし、半導体的な挙動を示す。 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Hbim})_3]$ ($\text{Hbim}^- = 2,2\text{-biimidazolate monoanion}$) 錯体は互いに相補的な強い水素結合で連結され、 $\sim 2 \text{ nm}$ の大きさの純 1 次元のナノチャンネル空孔をもつ多孔質結晶 $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Hbim})_3]\}_n$ (**1**) を形成する(図 1)。この

1 の CV 測定は、構築素子の $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Hbim})_3]$ が、 $\text{Ru}^{\text{II}} \rightleftharpoons \text{Ru}^{\text{III}}$ の一段階一電子移動の酸化還元ピークを示すのとは異なり、可逆な二段階多電子移動の酸化還元ピークを観測できることが分かった。すなわち、この結晶は集団的な $\{\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}\}_n$ の混合原子価状態を発生することが特徴である。さらに、私たちはこのような集団的な $\{\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}\}_n$ をもつ混合原子価結晶 $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bim})(\text{Hbim})_2] [\text{Ru}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{bim})(\text{Hbim})_2] [\text{K}(\text{MeOBz})_6]\}_n$ (**2**) ($\text{MeOBz} = \text{methyl benzoate}$)

を単離・同定することに成功した。この **2** の構造的な特徴は、 Ru^{II} 錯体と Ru^{III} 錯体が交互に相補的な水素結合を形成し、ハニカムシートを形成することである。このハニカムシートの六角形空孔内部には、図 2 のように $[\text{K}(\text{MeOBz})_6]^+$ が包接されていた。また、結晶 **2** の各ハニカムシートは互いにずれて積層し、結晶 **1** より小さなチャンネル空孔を形成し、規則的な K^+ イオンの 1 次元配列をもっていた。

本研究では、結晶 **1** の CV によって空孔内を出入りする電解質カチオンのメカニズムについて考察するために、カチオンの立体的な嵩高さを変化させて固体 CV を測定した。また、結晶 **2** の異方的な交流インピーダンスによる温度変化を単結晶で測定し、その伝導機構の解明を目指した。

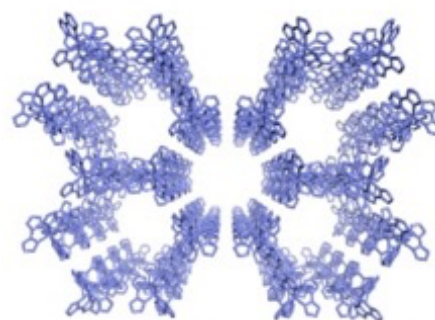


図 1 結晶 **1** の多孔質構造

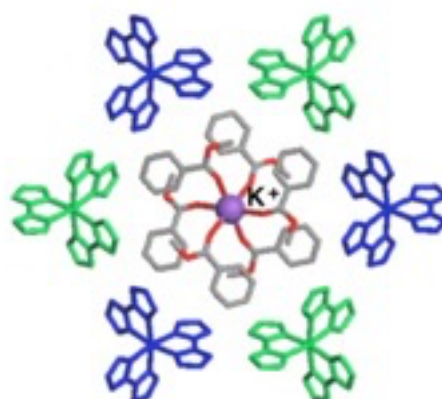


図 2 結晶 **2** の単位空孔構造

【結果と考察】 結晶 2 の固体 CV 測定は、MeCN 中で単結晶を作用電極上に membrane filter ($\phi=3\ \mu\text{m}$) で固定化し、電解質カチオンを R_4N^+ ($\text{R} = {}^n\text{Pr}, {}^n\text{Bu}, {}^n\text{Pen}, {}^n\text{Hex}, {}^n\text{Hep}, {}^n\text{Oct}$) と立体的に変化させて行った。 $\text{R} = {}^n\text{Pr}, {}^n\text{Bu}, {}^n\text{Pen}$ と変化させた測定では、ブロードな 2 段階多電子の酸化還元ピークが観測されたが、 $\text{R} = {}^n\text{Hex}, {}^n\text{Pen}, {}^n\text{Oct}$ では $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ のピークが 2 段階に分裂し、 $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ に由来する酸化還元ピークが小さくなる傾向が確認された。(図 3) $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ に由来するピークが二段階に分裂する理由は、電解質カチオンが嵩高くなることによる電子の移動速度の変化によるものであると考えている。一方、 $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}} \rightleftharpoons \text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ に由来するピークが小さくなる理由は、電解質カチオンが嵩高いほど顕著に現れており、小さなチャンネル内部にカチオンが自由に出入り出来ないことによる吸着波の影響に由来するものであると考察した。

結晶 2 の単結晶の交流インピーダンス測定の温度変化を行ったところ、 K^+ イオンが配列したチャンネル方向に対して、ほぼ垂直なシート方向の伝導度が 297 K までの最大値

($5.12 \times 10^{-6}\ \text{S/cm}$) でおおよそ 50 倍以上高くなっていた。結晶 2 の構造は、チャンネル方向に沿って K^+ イオンが規則正しく配列していることから、この方向の伝導度が高いと思われたが、実際は室温で $1.59 \times 10^{-7}\ \text{S/cm}$ までしか増加しなかった(図 4)。 K^+ イオンの伝導が発現しているチャンネル方向に対して垂直方向の伝導度が高くなった理由は、現在のところ、ハニカムシート方向では水素結合したプロトン移動と $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ 混合原子価状態の電子の揺らぎによるホッピング伝導が同時に起こる PCET 伝導が発現していると考えている。

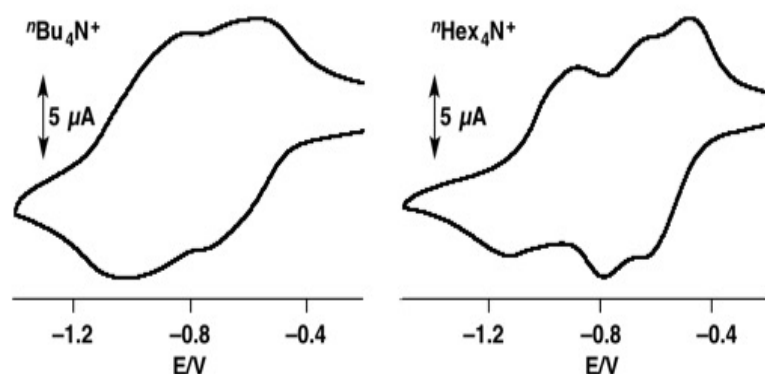


図 3 結晶 2 の ${}^n\text{Bu}_4\text{N}^+$ および ${}^n\text{Hex}_4\text{N}^+$ を用いた固体 CV 測定

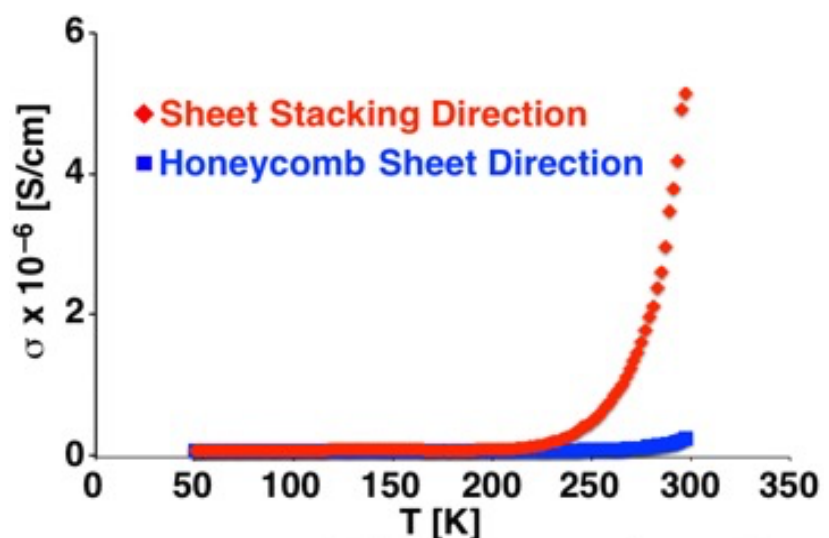


図 4 結晶 2 の温度変化交流インピーダンス測定