

含硫黄鉛二価配位高分子の合成および構造変化における物性評価

(関西学院大理¹・阪大院工²) ○河野 陽太¹・秋吉 亮平¹・佐伯昭紀²・田中 大輔¹
 Synthesis and Characterization of Lead(II) Coordination Polymer Composed of Sulfur-Containing Ligands and Their Structural Transformation (¹*School of Science, Kwansei Gakuin University*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Hinata Kono¹, Ryohei Akiyoshi¹, Akinori Saeki², Daisuke Tanaka¹

Coordination polymers (CPs) are crystalline materials formed by the infinite linkage of metal ions and organic ligands. Sulfur-based CPs (S-CPs) have attracted attention due to their narrow band gaps and high carrier transport properties. Among them, $[\text{Pb}(\text{tadt})]_n$ (**KGF-9**), which is composed of Pb(II) and 1,3,4-thiadiazole-2,5-dithiol (H_2tadt), has been reported as a CO_2 reduction photocatalyst with over 99% selectivity for formic acid. In this study, the similar ligand 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole (Hamt) was used as a ligand to synthesize novel S-CPs, $[\text{Pb}(\text{amt})(\text{CH}_3\text{COO})]_n$ and $[\text{Pb}(\text{amt})_2]_n$. These compounds exhibit one-dimensional structures and undergo mutual structural transformations depending on the solvent environment.

Keywords: Coordination Polymer; Lead(II); Structural Transformation

配位高分子(CPs)は、金属イオンと有機配位子の無限架橋から構築される結晶性材料である。特に、硫黄を配位元素とした配位高分子(S-CPs)は狭いバンドギャップや高いキャリア輸送特性を示すため活発に研究が行われている。中でも、鉛(II)と1,3,4-チアジアゾール-2,5-ジチオール(H_2tadt)からなる $[\text{Pb}(\text{tadt})]_n$ (**KGF-9**)はギ酸を99%以上の選択率で生成する CO_2 還元光触媒として報告されている¹⁾。

本研究では、類似した配位子である2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール(Hamt)を用いて、S-CPsの合成を行った。得られた結晶について単結晶X線構造解析を行ったところ、 $[\text{Pb}(\text{amt})(\text{CH}_3\text{COO})]_n$ および $[\text{Pb}(\text{amt})_2]_n$ 組成を持つ新規S-CPsであることが明らかになった (Figure 1)。それぞれ一次元構造を形成しており、 $[\text{Pb}(\text{amt})(\text{CH}_3\text{COO})]_n$ を水に浸漬させると $[\text{Pb}(\text{amt})_2]_n$ に、 $[\text{Pb}(\text{amt})_2]_n$ を酢酸/DMF混合溶液に浸漬させると $[\text{Pb}(\text{amt})(\text{CH}_3\text{COO})]_n$ に構造変化することが分かった。

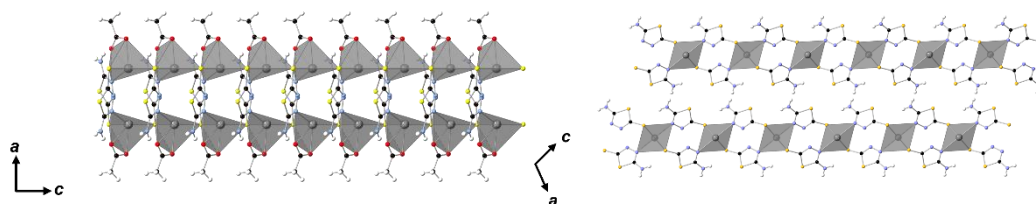


Figure 1. (a) $[\text{Pb}(\text{amt})(\text{CH}_3\text{COO})]_n$ の単結晶構造 (b) $[\text{Pb}(\text{amt})_2]_n$ の単結晶構造

1) D. Tanaka, K. Maeda *et al.*, *ACS Catal.* **2022**, 12, 10172-10178.