

水素結合型単核コバルト錯体から構築される超分子構造体におけるプロトン伝導特性

(東理大理) ○滝本 直樹・小林 文也・田所 誠

Proton Conduction in Hydrogen-Bonded Architectures Composed of Cobalt Complex
(Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science) ○Naoki Takimoto, Fumiya Kobayashi, Makoto Tadokoro

A hydrogen-bonded mononuclear cobalt complexes with terpyridine derivative $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{COO-terpy})(\text{H}_2\text{bim})(\text{SCN})](\text{ClO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_6$ (**[1]**₆) and $\{[\text{Co}^{\text{II/III}}(\text{H}_2\text{bim})(\text{SCN})(\text{COO-terpy})](\text{ClO}_4)\}_n$ (**[2]**_n) were synthesized. Single-crystal X-ray structural analysis for **[1]**₆ revealed that the stacking of hexamers results in the formation of two types of one-dimensional channels, forming a specific hexagonal hexameric structure through complementary hydrogen bonding between carboxyl groups and imidazole. The hydrogen-bonded networks and proton conduction behavior of these complexes were investigated.

Keywords : Cobalt Complex; Hydrogen Bonding; Proton Conduction

カーボンニュートラルの実現のために、燃料電池などに応用可能なプロトン伝導性材料が注目を集めており、更なる高機能化を目指した「外場刺激による特性制御」への展開が進められている。当研究室ではこれまでに、スピנקロスオーバー (SCO) 現象を示す単核 Co(II)錯体に水素結合ネットワークの形成が可能な置換基を導入することにより、SCO 挙動と高プロトン伝導特性の両方を示す多機能性分子材料の開発に成功している。¹⁾ 本研究では、水素結合型 SCO 錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{COOH-terpy})_2]^{2+}$ を前駆体とした新たな水素結合型超分子構造体の開発を目指した。水素結合型超分子シントンとして $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{bim})_2(\text{SCN})_2]$ を用いたところ、配位子交換が進行した水素結合型六量体結晶 $\{[\text{Co}^{\text{III}}(\text{COO-terpy})(\text{H}_2\text{bim})(\text{SCN})](\text{ClO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_6$ (**[1]**₆) および水素結合型混合原子価一次元鎖結晶 $\{[\text{Co}^{\text{II/III}}(\text{H}_2\text{bim})(\text{SCN})(\text{COO-terpy})](\text{ClO}_4)\}_n$ (**[2]**_n) が得られた。

結晶 **1** はカルボキシル基とビイミダゾール間の相補的な水素結合によって、ヘキサゴナル状の六量体構造 (**[1]**₆) を形成し、二種類の一次元チャネルを有していることが明らかとなった (図 1)。交流インピーダンス測定の結果、**1** のペレットサンプルは、100% RH 条件下 353 K にて $6.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の高いプロトン伝導度を示すことが明らかとなった。当日は、結晶 **1** および **2** の詳細について報告する。

