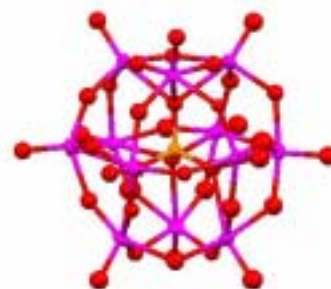


1P002      ニトロアニリン誘導体を用いた超分子カチオンと $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ からなる錯体の結晶構造

(北大院環境科学<sup>1</sup>、北大電子研<sup>2</sup>、CREST-JST<sup>3</sup>、グラスゴー大<sup>4</sup>)  
 遠藤大五郎<sup>1</sup>、芥川智行<sup>1,2,3</sup>、野呂真一郎<sup>1,2</sup>、Leroy Cronin<sup>4</sup>、中村貴義<sup>1,2,3</sup>

ポリ酸は前期遷移金属元素(主に Mo、W)からなるアニオン性の金属酸化物クラスターであり、分子量が数百程度から数万を超えるものもあり、多彩な分子構造をとることが知られている。<sup>1</sup> 特に $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^n$  (X=P, Si etc, M=Mo,W) の組成で示される Keggin 構造を持つクラスターは可逆的な多電子酸化還元反応を起こしやすく、触媒としての機能が注目されている。これらは分子中心に位置するヘテロ原子や異種金属の導入、またはクラスター自身の酸化還元特性を利用することによってアニオンの価数制御および物性付加が可能であり、高い分子吸着能を示す配位高分子材料の作製においても有用な構成分子であることが報告されている。<sup>2</sup> 今回、クラウンエーテルのカチオン包接体である超分子カチオンと Keggin クラスターからなる錯体結晶を作製し、カチオン分子の構造設計による結晶構造の変化について報告する。カチオンにはニトロアニリン(NA)誘導体を使用した。NA 誘導体は電子吸引性のアミノ基と電子供与性のニトロ基を併せ持つことで分子内に大きな分極を持ち、有機非線形光学材料として用いられている。NA 誘導体と  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、[18]crown-6、をそれぞれ  $\text{CH}_3\text{CN}$  に溶解し、クラスターからカチオンへのプロトン移動を利用した拡散法で単結晶を作製し、X線構造解析を行った。



$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  cluster

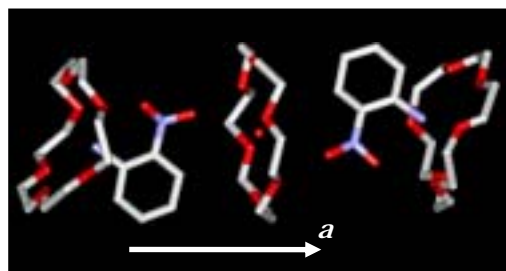
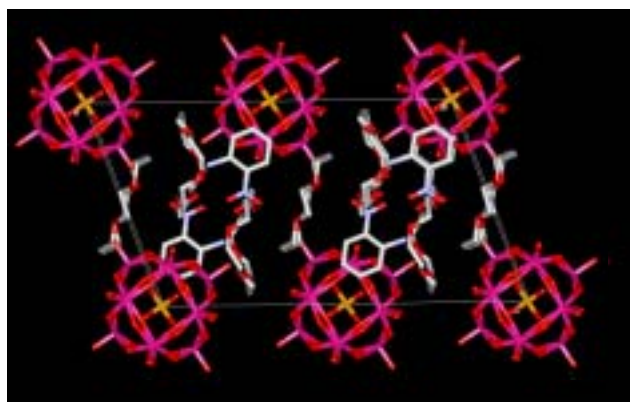
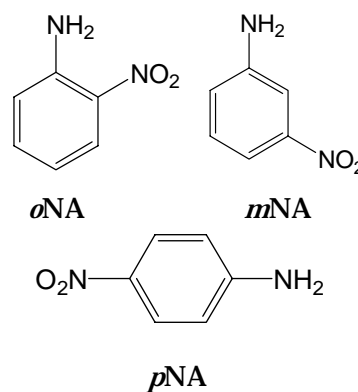
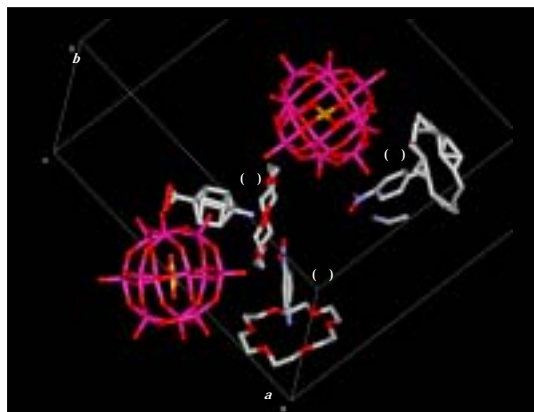


図 1、(A)の結晶構造および超分子カチオン構造

図1に 148K における  $(\text{oHNA})_2(\text{H}_3\text{O})([\text{18}]\text{crown-6})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  (A) の結晶構造を示す。格子定数は  $C2$ ,  $a=24.073$  ,  $b=13.360$  ,  $c=14.481$  ,  $\beta=109.642^\circ$ ,  $R_1=5.49\%$ 。クラスター間の  $\text{P}\cdots\text{P}$  間距離は 13.36 でありちょうど  $b$  軸の長さに対応している。クラスターとのプロトン移動によって形成した  $\text{oHNA}^+$  と  $[\text{18}]\text{crown-6}$  の包接体が  $b$



軸方向へ交互に存在している。この超分子カチオンは原料に含まれる結晶水がプロトン化してできた  $\text{H}_3\text{O}^+$  と  $[\text{18}]\text{crown-6}$  の包接体を挟み込み、 $b$  軸方向に沿って超分子構造を形成している。 $\text{H}_3\text{O}^+$  を包接しているクラウンエーテルは静止しているが、 $\text{oHNA}^+$  を包接しているクラウンエーテルは激しくディスオーダーしており、この温度領域における回転運動が示唆される。 $\text{oHNA}$  のニトロ基は隣接している  $\text{H}_3\text{O}^+$  側へ向いて、ニトロ基と  $\text{H}_3\text{O}^+$  間の  $\text{O}\cdots\text{O}$  間距離は 3.136 と接近しており、水素結合を形成している。図2に  $(\text{pHNA})_3([\text{18}]\text{crown-6})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}](\text{CH}_3\text{CN})$  (B) の結晶構造を示す。格子定数は  $C2/m$ ,  $a=26.071$  ,  $b=14.750$  ,  $c=28.109$  ,  $\beta=93.666^\circ$ ,  $R_1=7.66\%$ 。クラスター間の  $\text{P}\cdots\text{P}$  間は 14.8 であり、 $b$  軸方向の格子定数に対応している。結晶内には3種の結晶学的に独立な超分子カチオンがあり、一つはクラウンエーテルと  $\text{pHNA}$  両方が静止しているもの( )、クラウンエーテルまたは  $\text{pHNA}$  のどちらか一方が回転してディスオーダーしているもの( ),( )が存在していた。結晶

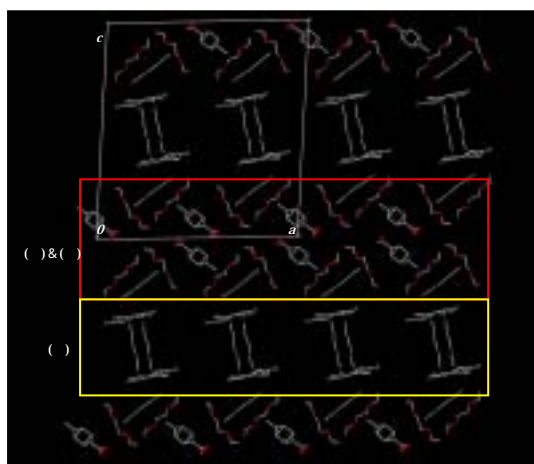


図2、(B)の結晶構造および超分子カチオン構造

内では( )と( )からなる層と( )からなる層が  $c$  軸方向へ交互に並んでいた。(B)の超分子カチオン間における  $\text{N}\cdots\text{O}$  及び  $\text{O}\cdots\text{O}$  距離は十分離れており、水素結合は見られなかった。

当日は他の NA 誘導体を用いた単結晶も含め結晶構造と物性の詳細を報告する。

- 1) A.Muller et all, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, *625*, 1187-1192.
- 2) S.Uchida, M.hashimoto, and N.Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2814-2817.