

4P-002 σ -Phenylenediamine を用いた(crown ether)[PMo₁₂O₄₀]錯体の結晶構造と誘電率測定

○遠藤大五郎¹、芥川智行^{1,2}、野呂真一郎^{1,2}、Leroy Cronin³、中村貴義^{1,2}
(北大院環境科学¹、北大電子研²、グラスゴー大³)

ポリ酸は Mo、W に代表される前周期遷移金属による酸化物クラスターであり、高い酸化還元特性を生かして触媒などへの応用研究が行われている。また作製条件のわずかな違いによって多様な生成物を与え、分子量が 1 万を超える巨大なものなど数多くのポリ酸が合成されていることから分子形状について興味深いものがあり、無機 - 有機複合材料の開発におけるビルディングブロックとしてもしばしば用いられている。我々はクラウンエーテルの金属イオンまたはアリアルアンモニウムとの包接複合体である超分子カチオンを用いて単結晶金属錯体における分子配列制御と電気・磁気物性の相関に関する研究を行っており、カチオン構造の多様性を利用した結晶構造および物性変化の誘起を報告している。最近では超分子カチオンへ双極子モーメントを組み込むことで、ユニット自体に回転や強誘電性といった機能を導入することを試みている¹。このような分子設計ではカチオン周辺に分子回転が可能となる十分な空間の確保が重要である。そこで今回三次元的な構造を持つポリ酸に着目して機能性超分子カチオンと複合化することを試みた。代表的なポリ酸である [PMo₁₂O₄₀] クラスターとアリアルアンモニウムから成る超分子カチオンを組み合わせることで分子回転のための空間を確保し、強誘電性等を発現する錯体結晶の作製を試みた。

既に *p*-phenylenediamine (PPD) と様々なサイズのクラウンエーテルを組み合わせた [PMo₁₂O₄₀]⁴⁻ 錯体結晶の構造変化について報告している²。このときクラウンエーテルのサイズにのみならず PPD のプロトン化状態の違いによって結晶内の超分子カチオン配列に変化が見られた。今回、 σ -phenylenediamine (OPD) を用いて、クラウンエーテルの環サイズの違いによる結晶構造変化および物性について検討したので報告する

CH₃CN 中での拡散法により H₃[PMo₁₂O₄₀]·*n*H₂O と過剰量の OPD とのプロトン - 電子交換反応から [12]crown-4, [15]crown-5, [18]crown-6 を導入した結晶を作製した。得られた結晶は元素分析、X 線結晶構造解析および熱重量分析結果から、(HOPD)₄([12]crown-4)₄[PMo₁₂O₄₀](CH₃CN)₂ (1), (HOPD)₄([15]crown-5)₄[PMo₁₂O₄₀](CH₃CN) (2), (HOPD)₄([18]crown-6)₄[PMo₁₂O₄₀](CH₃CN)_x (3) の組成であった。結晶内のクラスターは [PMo^{VI}₁₂O₄₀]³⁻ から OPD による一電子還元によって *S*=1/2 スピンの [PMo^{VI}Mo^V₁₁O₄₀]⁴⁻ へ変化し、OPD はモノプロトン化して HOPD⁺ へ変化した。またクラスターの還元反応によってできた OPD ラジカルは結晶内に取り込まれていなかった。

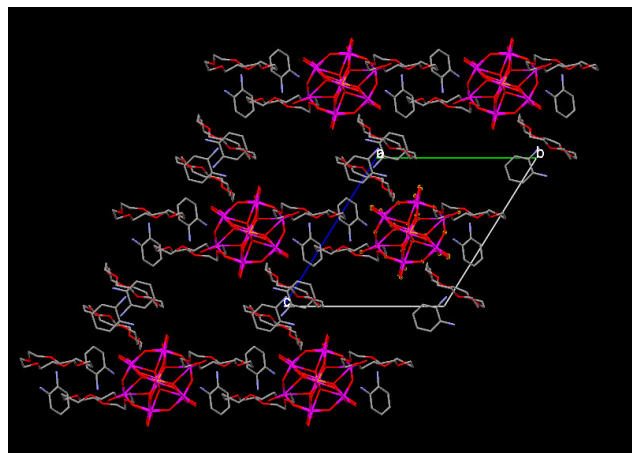


Figure.1 3 の結晶構造

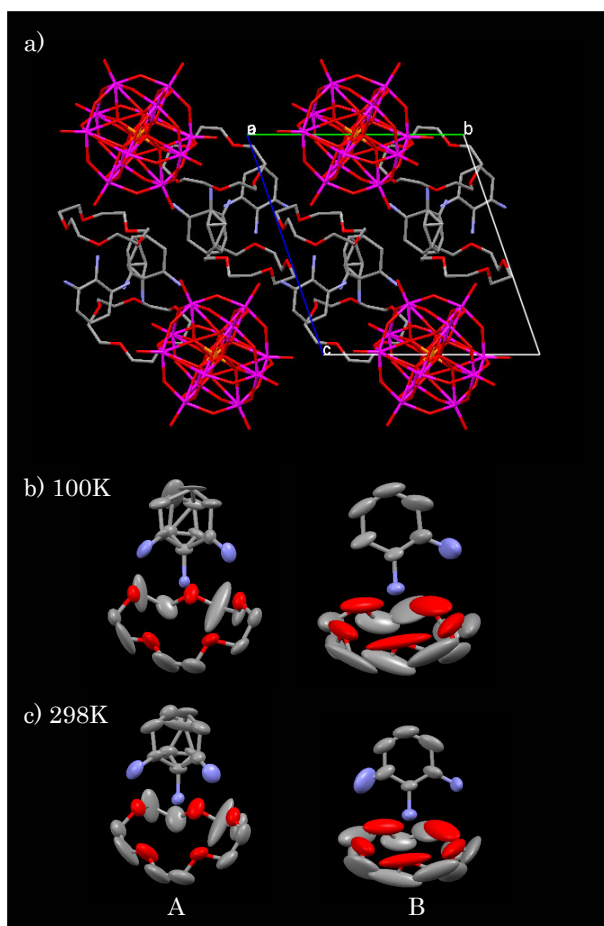


Figure.2 (a): 2 の 100K における結晶構造
(b),(c): 100K および 298K の超分子カチオン A,B

ディスオーダー配置を取っていた。100K と 298K の構造解析の比較から、超分子カチオン A の HOPD⁺の構造に変化が見られないことから、A で見られたディスオーダーは静的であると結論できる。一方、超分子カチオン B では 100K において HOPD⁺にディスオーダーは見られなかったが、298K における構造解析ではフェニル環のフリップ運動を示唆するアミノ基のディスオーダー配置が出現した。結晶の *a* 軸方向と *b* 軸方向の誘電率測定をおこなったところ、298K 以上では *b* 軸方向のみ周波数依存性を示す誘電応答を示した。当日は 1 の結晶構造および誘電率測定結果についても併せて報告する。

図 1 に 3 の 100K における結晶構造を示す。格子定数は Triclinic *P-1*, $a=14.16 \text{ \AA}$, $b=17.30 \text{ \AA}$, $c=17.37 \text{ \AA}$, $\alpha=118.34^\circ$, $\beta=91.94^\circ$, $\gamma=112.94^\circ$, $V=3328 \text{ \AA}^3$, $Z=1$ であった。HOPD は [18]crown-6 に対して垂直に包接して超分子カチオン構造を形成している。*bc* 面に広がる超分子カチオンシートは $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ により *b* 軸方向へ連結した結果、*a* 軸方向へ $8.5 \times 6.0 \text{ \AA}$ のチャンネル構造を形成していた。チャンネル内の CH_3CN は結晶を溶媒から取り出した時点から抜け始める。

図 2 に 2 の 100K および 298K の結晶構造を示す。格子定数は Triclinic *P-1*, $a=13.45 \text{ \AA}$, $b=14.66 \text{ \AA}$, $c=15.96 \text{ \AA}$, $\alpha=64.61^\circ$, $\beta=66.02^\circ$, $\gamma=67.82^\circ$, $V=2516 \text{ \AA}^3$, $Z=1$ であった。クラスター間の P...P 間距離は 13.5 \AA と十分離れており、クラスター間の分子間相互作用は弱い。2 では結晶学的に独立した 2 種類の超分子カチオン A,B が存在している。A ユニットの HOPD⁺は [15]crown-5 の包接に関与している C-N 結合を軸にして 90° 配向の異なるフェニル環が重なった

- 1) T. Akutagawa, D. Sato, H. Koshinaka, M. Aonuma, S. Noro, S. Takeda, and T. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **2008**, (13), 5951-5962
- 2) T. Akutagawa, D. Endo, H. Imai, S. Noro, L. Cronin, and T. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2006**, 45(21), 8628-8637.