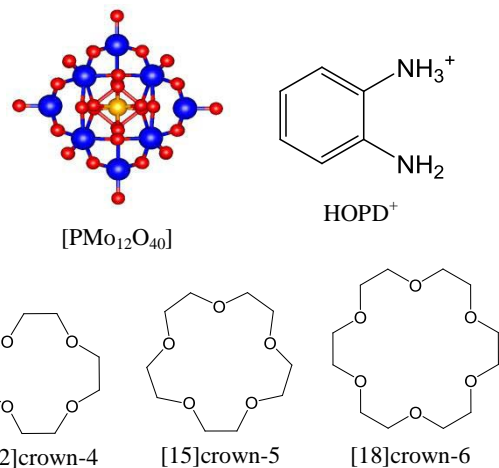


1P-051

クラウンエーテルサイズによる

(2-aminoanilinium)(crown ether)[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4+</sup>配列の変化(北大電子研<sup>1</sup>、東北大多元研<sup>2</sup>)遠藤 大五郎<sup>1</sup>、芥川 智行<sup>2</sup>、久保 和也<sup>1</sup>、野呂 真一郎<sup>1</sup>、中村 貴義<sup>1</sup>Change of (2-aminoanilinium)-(crown ether)-[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4+</sup> arrangement  
by size effects of crown ethers(Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University<sup>1</sup>.)Institute of multidisciplinary research for advanced materials, Tohoku University<sup>2</sup>)Daigo Endo<sup>1</sup>, Tomoyuki Akutagawa<sup>2</sup>, Kazuya Kubo<sup>1</sup>, Shin-ichiro Noro<sup>1</sup>, Takayoshi Nakamura<sup>1</sup>

生体内に存在する ATP 合成酵素は膜内外のプロトン濃度差によって一方回転をすることが知られている。分子レベルで一方向回転が可能な系の試作が数多く行われており、光・熱異性化を利用することで実現したケースがいくつか報告されている。当研究室では分子回転を利用した機能化について注目しており、(*m*-fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]単結晶では *m*-fluoroanilinium と dibenzo[18]crown-6 からなる超分子カチオンユニットのアリール基の回転に伴う双極子モーメントの変化によって order-disorder 型強誘電性転移を示し、[Ni(dmit)<sub>2</sub>]アニオン間では反強磁性相互作用が働いている<sup>1</sup>。結晶内での回転による物性の発現にはまず回転する分子周辺に十分なスペースを確保が重要である。その手段として超分子カチオンを構成するクラウンエーテルやカチオン成分を変化させること、もう一つは嵩高い分子形状をもつアニオンを用いることで可能であると考え、ここではポリオキシメタレート(POM)に注目した。POM は Mo、W などを中心金属として構成される金属酸化物クラスターであり多様な分子形状や電子状態が存在し、また磁性や発光などの物性を示す。代表的な POM である [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] クラスターは 1 個 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> を中心に 12 個の MoO<sub>3</sub> ユニットが取り囲んだ Keggin 構造をとっており、固相中で複数の電子状態を採ることができる。直径 1nm 程度の球状クラスターであることから超分子カチオン周辺に余剰な空間を与えることが期待できる。今回、分子内に双極子モーメントを持つ 2-aminoanilinium (HOPD<sup>+</sup>) をカチオン成分として用い、クラウンエーテルおよび [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] クラスターと組み合わせた塩を作製し、固体内における超分子カチオン周辺の動的環境確保の構築を試みた。



Scheme

またクラウンエーテルは空孔サイズによって-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>基との親和性が変化することから[12]crown-4、[15]crown-5、[18]crown-6の異なるサイズのクラウンエーテルを用い HOPD<sup>+</sup>に対する包接様式の変化によるカチオン-アニオン配列の変化についても比較した。

H型拡散セルを用い、20°C、CH<sub>3</sub>CN溶液中で各種クラウンエーテル存在下、*o*-phenylenediamine と H<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]間のプロトン-電子移動により次の組成を示す単結晶を作製した。

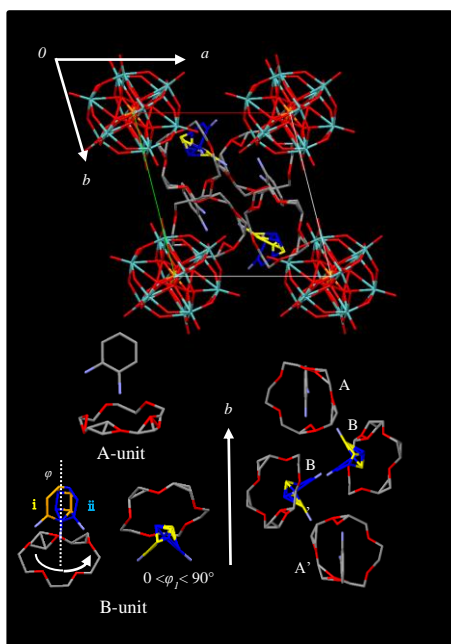


Fig 1 2の結晶構造及び超分子構造

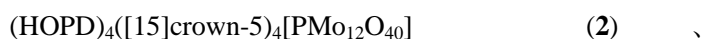
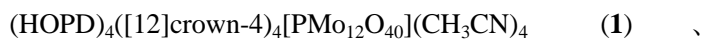


Fig.1は2の結晶構造を示しており、173Kにおいて *triclinic P-1*、 $a=13.3034(5)\text{Å}$ 、 $b=14.5907(7)\text{Å}$ 、 $c=15.9004(7)\text{Å}$ 、 $\alpha=64.622(2)^\circ$ 、 $\beta=66.118(2)^\circ$ 、 $\gamma=67.991(2)^\circ$ 、 $Z=1$ 、 $V=2473.0(2)\text{Å}^3$ 。結晶学的に独立な1つの[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4+</sup>アニオンと2種類の超分子カチオンA、Bが2つずつから単位格子が構成しており、結晶溶媒は含んでいない。結晶内の[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4+</sup>クラスター同士は十分に離れており、相互作用は見られなかった。2種類存在する超分子カチオンのうちAのHOPD<sup>+</sup>は静止しているがBでは[15]crown-5の包接に参与するC-N結合を軸に90°配向の異なる2つHOPD<sup>+</sup>が重なっている。結晶内ではA,Bとそれに反平行なA',B'がb軸方向に沿ってABB'A'と並んでいた。2

の単結晶による誘電率の温度・周波数依存性の測定から

300K以上で低周波数領域における軸依存性の誘電応答を示し、超分子カチオンの分子運動が示唆された。しかし173Kと323Kで超分子カチオン構造を比較したところ超分子カチオンA、Bに構造変化は見られなかった。そこでBの配向ディスオーダーに着目し、結晶内の超分子構造をB、B'の配向成分を分解して状態I~IIIに分類し、I→IIおよびI→IIIへの分子回転ポテンシャル計算を6-31G(d)基底関数のRHF法により行った。計算結果からI→II、I→IIIのエネルギー障壁はそれぞれ80、100 kJmol<sup>-1</sup>程度で回転可能であることがわかった。これにより状態Iを經由して状態IIとIIIを行き来するBのHOPD<sup>+</sup>ペアが連動したローター構造の構築の可能性が示された。当日は結晶1、3の構造及び物性についても報告する<sup>2</sup>。

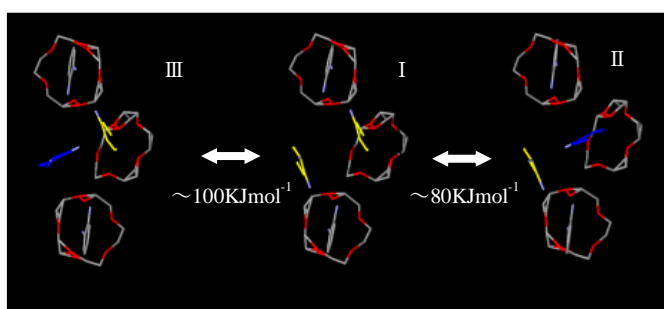
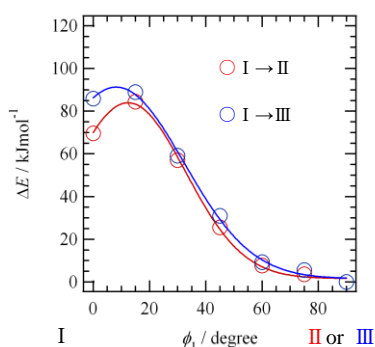


Fig 2 結晶2の超分子構造における回転ポテンシャル計算結果とそのモデル

## References

- 1) T. Akutagawa, H. Koshinaka, D. Sato, S. Takeda, S. Noro, H. Takahashi, R. Kumai, Y. Tokura, T. Nakamura, *Nature Mater.* **2009**, 8, 342-347.
- 2) D. Endo, T. Akutagawa, K. Kubo, S. Noro, L. Cronin, T. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, 85, 305-315.