

## フェニレンジアミン-ケギン型ポリオキソメタレート錯体の 結晶構造と磁性

(北大電子研<sup>1</sup>・北大院地球環境<sup>2</sup>・CREST, JST<sup>3</sup>)○芥川智行<sup>1,2,3</sup>, 遠藤大五郎<sup>2</sup>,  
中村貴義<sup>1,2,3</sup>

**【序】** ポリオキソメタレートの基本骨格であるケギン構造は、酸化触媒・酸触媒として工業プロセスに利用され、容易に還元されて濃青色のヘテロポリブルーを形成する。一方、モリブデンクラスターが形成する球状の  $\text{Mo}_{132}$  やリング状の  $\text{Mo}_{154}$  巨大クラスターは、その特異な結晶構造やナノ組織構造形成の観点から注目を集めている。多彩な構造形態を有するモリブデンクラスターの中で、12 個の  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  を含む  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  は、1 電子還元反応を受ける事で、還元型クラスターである  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  を形成する。 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  では、1 個の  $\text{Mo}$  が 5 価に還元されて  $[\text{PMo}^{\text{VI}}_{11}\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_{40}]^{4-}$  の電子状態を有し、クラスター内に 1 個の  $S = 1/2$  スピンが存在する。

我々は、これまでに M(crown ethers) 型の超分子カチオン構造を利用した  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  ( $S = 1/2$ ) 分子の配列制御に関する研究を行ってきた。本手法は、磁性スピンを有するアニオン分子を様々な配列様式で結晶化するのに有効な手段である。そこで、 $S = 1/2$  スピンを有する還元型の  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  アニオン構造に対して、有機アンモニウム(crown ethers)型の超分子カチオン構造を利用した結晶内での磁気スピンの配列制御を試みた。

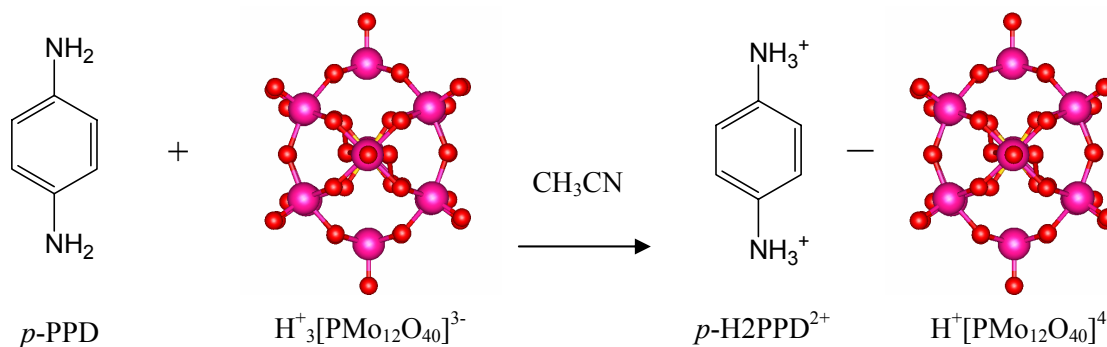


図1  $p\text{-PPD}$  と  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  間のプロトン-電子移動反応を利用した錯体の形成。

**【錯体形成】** 出発原料である  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  は閉殻の電子構造を有するが、1 電子還元反応により発生する  $S = 1/2$  スピンを利用し、分子磁性体の構成成分として用いる事が可能である。そこで、 $p$ -フェニレンジアミン( $p\text{-PPD}$ )と  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  分子間のプロトン-電子移動反応を利用した錯形成に着目した (図1)。電子供与体である  $p\text{-PPD}$  分子は、電子受容体である  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  を 1 電子還元し、還元型の  $[\text{PMo}^{\text{VI}}_{11}\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_{40}]^{4-}$  を発生させる事が可能であった。同時に、出発原料である  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  の高い酸性度を有するプロトンは、 $p\text{-PPD}$  分子間とのプロトン移動により、パラ位に存在するアミノ基がモノプロトン化された  $p\text{-HPPD}^+$  ( $\text{NH}_2\text{-Ph-NH}_3^+$ )、或いはジプロトン化された  $p\text{-H}_2\text{PPD}^{2+}$  ( $\text{NH}_3^+\text{-Ph-NH}_3^+$ ) カチオン構造の形成を可能とした。その結果、黒色の  $(p\text{-PPD})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}](\text{CH}_3\text{CN})_6$  (1),  $(p\text{-PPD})_2([12]\text{crown-4})_4[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  (2),  $(p\text{-PPD})_4([15]\text{crown-5})_4[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  (3) 及び

(*p*-PPD)<sub>2</sub>([18]crown-6)<sub>4</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] (4)の組成を有する新規錯体の作製に成功した。

**【結晶構造】** 単結晶試料が得られた錯体 **1**, **2**, **3** に関して、その結晶構造を比較検討した。錯体 **1** の結晶構造は、Trigonal 晶系に属する高い対称性を有していた。現在、結晶構造解析の精度が不十分であり、分子間相互作用の詳細を議論するには至っていないが、1つの[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]クラスターの周辺に3つの *p*-PPD 分子が水素結合により相互作用する事で結晶格子が形成されていた (図2)。また、3つの[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]クラスターに囲まれた空孔内に溶媒である CH<sub>3</sub>CN 分子が取り込まれていた。

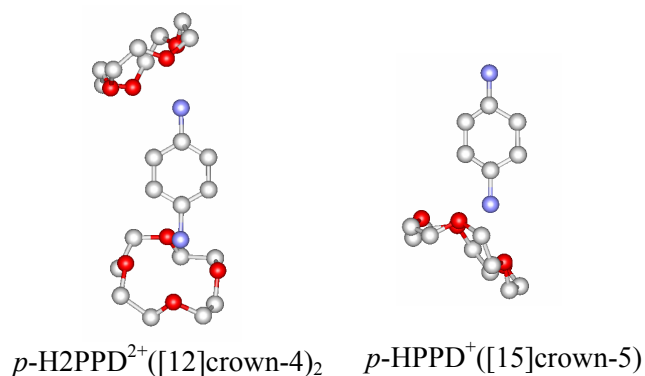
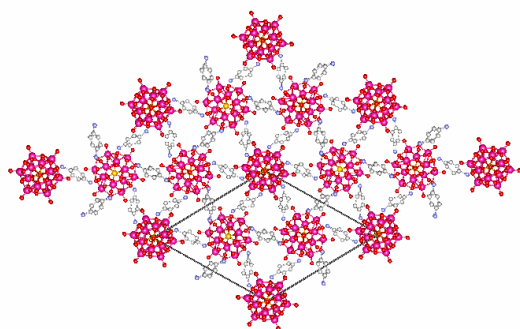


図2 錯体 **1** の結晶構造 (*c*-軸投影図)。

図3 錯体 **2** 及び **3** の超分子カチオン構造

[12]crown-4 及び [15]crown-5 分子を結晶中に含む錯体 **2** 及び **3** は、両結晶ともに空間群が  $P\bar{1}$  であり、クラウンエーテルの導入による対称性の低下が観測された。また、結晶中の超分子カチオン構造に相違が見られた (図3)。錯体 **2** では、*p*-PPD 分子の2つのアミノ基の上下に2つの[12]crown-4 分子が存在する事で、超分子カチオン構造が形成していた。これは、*p*-PPD 分子の2つのアミノ基がプロトン化された-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>基になり、2つの[12]crown-4 分子との間で NH<sub>3</sub><sup>+</sup> ~O 相互作用による超分子カチオン構造が形成されたためである。結果として、錯体 **2** は (*p*-H<sub>2</sub>PPD<sup>2+</sup>)<sub>2</sub>([12]crown-4)<sub>4</sub>[PMo<sup>VI</sup><sub>11</sub>Mo<sup>V</sup>O<sub>40</sub>]<sup>4+</sup>のプロトン-電子移動状態で存在すると考えられる。一方、錯体 **3** では、*p*-PPD 分子と[15]crown-5 分子は、1:1で相互作用する事で超分子カチオン構造を形成していた。一般に、-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>基の方が-NH<sub>2</sub>基よりもクラウンエーテルに対する包接能力が高い事から、[15]crown-5 分子と相互作用しているアミノ基は、プロトン化された -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 基であると考えられる。従って、錯体 **3** では、(*p*-HPPD<sup>+</sup>)<sub>4</sub>([15]crown-5)<sub>4</sub>[PMo<sup>VI</sup><sub>11</sub>Mo<sup>V</sup>O<sub>40</sub>]<sup>4+</sup>のプロトン-電子移動状態を取っていると考えられる。錯体 **2** 及び **3** では、サイズの大きな超分子カチオン構造の存在により、[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4+</sup>クラスター間の分子間相互作用が阻害され、個々のクラスターが孤立する結果となっている。以上の結果は、Curie-Weiss 則ではほぼ再現される磁化率の温度依存性と一致するものであった。当日は、結晶構造と磁化率・光学的性質を比較する事で、Mo の電子状態に関する議論を含めて考察する。