

ケギン型  $\text{Mo}_{12}$  及び巨大  $\text{Mo}_{154}$  ポリオキサメタレート(POM)錯体の

## 結晶構造と電子状態

(北大電子研<sup>1</sup>・北大院地球環境<sup>2</sup>・CREST-JST<sup>3</sup>・北大工VBL<sup>4</sup>・バーミンガム大<sup>5</sup>)  
 ○芥川智行<sup>1,2,3</sup>, 今井宏之<sup>4</sup>, 遠藤大五郎<sup>2</sup>, 野呂真一郎<sup>1,2</sup>, Leroy Cronin<sup>5</sup>, 中村貴義<sup>1,2,3</sup>

**【序】** ポリオキサメタレート(POM)は、モリブデンやタングステンオキソ酸が縮合して形成するクラスター分子であり、 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ の組成を有するケギン構造から、 $\text{Mo}_{132}$ 球状クラスターや $\text{Mo}_{154}$ リング状クラスターに至る、多彩な組織構造が知られている。また、電子的に活性な POM 錯体は、酸触媒として工業プロセスに利用される一方で、数多くの電子をクラスター内に貯蔵可能な電子貯蔵クラスターとしても興味を持たれている。例えば、 $[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ケギン構造は、1 電子還元型クラスターである $[\text{PMo}^{\text{VI}}_{11}\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}_{40}]^{4-}$ を経て、 $[\text{PMo}^{\text{VI}}_6\text{Mo}^{\text{V}}_6\text{O}_{40}]^9$ までの還元過程が確認されている。クラスター内で1個の Mo が5価に還元される事で、構造的に規制された空間内で1個の  $S = 1/2$  スピン( $d$ -電子)が発生し、クラスター内における磁気的な交換相互作用(電子間反発)が生じる。また、直径約 2.5 nm の球状構造を有している  $\text{Mo}_{132}$  クラスターは、 $(\text{NH}_4^+)_{42}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO}^-)_{30}(\text{H}_2\text{O})_{70}](\text{H}_2\text{O})_{300}(\text{CH}_3\text{COONH}_4)_{10}$  の組成を有し 60 個の電子スピンをクラスター内に貯蔵している。一方、 $\text{Mo}_{154}$  クラスターは、 $\text{Na}^+_{14}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{126}\text{Mo}^{\text{V}}_{28}\text{O}_{462}\text{H}^+_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}](\text{H}_2\text{O})_{300}$  の組成を有する直径 3.7 nm の巨大環状構造であり、28 個の電子スピンを有している。これらの巨大クラスター分子は、クラスター内における電子・スピンの動的挙動に興味を持たれている。本研究では、還元型の $[\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}]$  ( $X = \text{P}$  or  $\text{Si}$ )構造と  $\text{Mo}_{132}$  や  $\text{Mo}_{154}$  などの巨大クラスター分子に着目し、その結晶構造と電子状態に関する検討を行った。

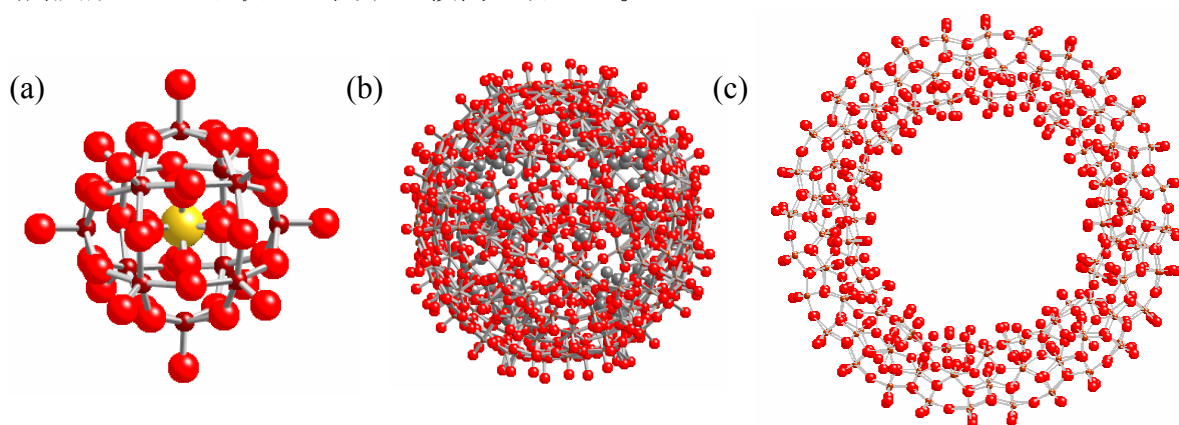


図1 本研究で用いた POM 構造。a)  $[\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ケギン構造、b)  $\text{Mo}_{132}$  球状クラスター、c)  $\text{Mo}_{154}$  環状クラスター。

【ケギンクラスター】 出発原料である  $\text{H}^+{}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^3$  及び  $\text{H}^+{}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^4$  は、還元反応により  $S = 1/2$  スピンをクラスター内に発生する。そこで、良好な電子ドナーである *p*-フェニレンジアミン誘導体(PPDs)とケギン塩との間のプロトン-電子移動反応を利用する事で、PPDs -  $[\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}]$  錯体の合成を試みた。電子供与体である PPDs は、電子受容体であるケギン塩を還元すると同時に、出発原料である  $\text{H}^+{}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  及び  $\text{H}^+{}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$  の高い酸性度を有するプロトンの PPDs へのプロトン移動を実現し、カチオン構造を形成する。図 2 及び 3 に、 $(\text{PPD})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}](\text{CH}_3\text{CN})_6$  (**1**) 及び  $(2,3,5,6\text{-tetramethyl-PPD})_6[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}](\text{CH}_3\text{CN})_6$  (**2**) の結晶構造を示す。

錯体 **1** 及び **2** の結晶は、空間群 *R*-3 及び *R*-3/*c* の高い対称性を有していた。錯体 **1** では、1つの  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  クラスタと 6つの PPD 分子間に N-H ~ O 水素結合の形成が観測された (図 2 a)。個々の  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  クラスタは、*ab*-面内で PPD 分子との水素結合によりヘキサゴナルに配列し、*c*-軸方向に規則的に積層していた (図 2 b)。また、 $(\text{PPD})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  ヘキサゴナル格子の隙間には、*c*-軸方向に沿ったチャンネルが存在し、 $\text{CH}_3\text{CN}$  分子が占有していた。

**2** では、6つの TMPPD が互いの  $\pi$ -平面を平行にし、土星の輪のように  $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$  クラスタを N-H ~ O 水素結合により取り囲んでいた (図 3 a)。  $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$  クラスタは、**1** と同様に *ab*-面内でヘキサゴナルに配列し、TMPPD の  $\pi$ -平面を積層させる事で、*ab*-面内での  $(\text{TMPPD})_6[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$  ユニット間の相互作用を実現していた。 *c*-軸方向には、**1** と同様な均一な  $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$  配列の形成が見られた。

【 $\text{Mo}_{132}$  と  $\text{Mo}_{154}$  クラスタ】  $\text{Mo}_{132}$  及び  $\text{Mo}_{154}$  クラスタは、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  を出発原料として酸性溶液から合成可能である。そこで、遷移金属イオンを含む  $\text{M}^{\text{II}}[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4]_n$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}^{\text{II}}$  or  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ) を出発原料とした結晶作製を試みた結果、茶色の八面体型結晶が得られた。予備的な X 線回折実験によって、Co 塩及び Mn 塩ともに、 $\text{Mo}_{132}$  球状構造を保持していると考えられる。SQUID を用いた磁気測定からは、 $\text{M}^{\text{II}}$  イオンの数は約 21 と見積もられた。これらの錯体では、Curie-Weiss 的な磁化率の温度依存性を示し、 $\theta = -2$  K 程度の弱い反強磁性的相互作用の存在が確認された。同様に、磁性金属イオンを結晶中に取り込んだ  $\text{Mo}_{154}$  構造と考えられる結晶が得られている。当日は、これらの結晶構造と磁性を比較する事で、Mo の電子状態に関する議論を含めて考察する。

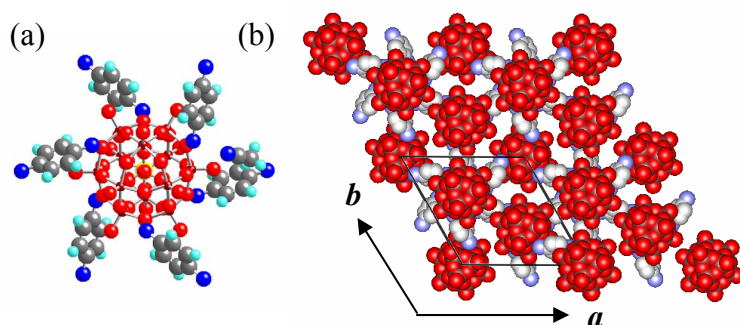


図 2 **1** の結晶構造。(a) PPD と  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  間の水素結合様式。(b) ユニットセル(*c*-軸投影図)。

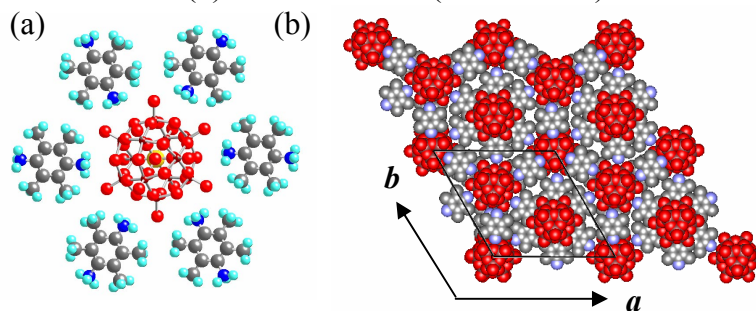


図 3 **2** の結晶構造。(a) TMPPD と  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  間の水素結合様式。(b) ユニットセル(*c*-軸投影図)。