

# シアノ架橋型ポリオキソメタレートネットワークの構築 Cyano-bridged Polyoxometalate networks

Jean-Daniel Compain<sup>1</sup>, 中林 耕二<sup>1\*</sup>, 大越 慎一<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東京大学大学院理学系研究科, 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

Jean-Daniel Compain<sup>1</sup>, Koji Nakabayashi<sup>1\*</sup>, and Shin-ichi Ohkoshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 305-0801, Japan

## 1 はじめに

ポリオキソメタレートは、金属酸化物クラスターであり、触媒や分子磁性体の分野において注目されている化合物群である。最近では、新たな機能性ポリオキソメタレートの創成を目指し、ポリオキソメタレートの多核化やネットワーク化の研究が進められている。酢酸イオン、アジド、アミンなどが架橋配位したネットワーク型遷移金属含有ポリオキソメタレートは幾つか知られているが[1]、我々の知る限り、シアノ金属錯体で架橋されたネットワーク型ポリオキソメタレートの報告例はない。本研究では、ポリオキソメタレートとシアノ錯体が集積したポリオキソメタレート-シアノ架橋型ネットワーク錯体の構築をおこなった。放射光を用いることにより、微結晶である前駆体 $[\varepsilon\text{-PMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_5\}_4]\text{Br}_3$  ( $\{\text{PMo}_{12}\text{Ln}_4\}$ ) (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Tb)およびネットワーク錯体  $[\varepsilon\text{-PMo}_{12}\text{O}_{37}(\text{OH})_3\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Fe}(\text{CN})_6)_{0.25}\}_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $\{\text{PMo}_{12}\text{Ln}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ ) (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Tb)の構造解析が可能となった。得られたネットワーク錯体は、2次元層状構造であることが明らかになった。また、前駆体およびネットワーク錯体は、それぞれ希土類金属イオンに由来する磁気特性を有することが明らかになった。

## 2 実験

正電荷を持つポリオキソメタレート  $[\varepsilon\text{-PMo}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_5\}_4]\text{Br}_3$  ( $\{\text{PMo}_{12}\text{Ln}_4\}$ ) (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Tb) 前駆体 [2] とヘキサシアノ鉄  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$  を室温、水中で反応させたところ、 $[\varepsilon\text{-PMo}_{12}\text{O}_{37}(\text{OH})_3\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{Fe}(\text{CN})_6)_{0.25}\}_4]$  ( $\{\text{PMo}_{12}\text{Ln}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ ) (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Tb) の粉末または多結晶を得た。

前駆体および得られたネットワーク錯体の構造は、単結晶構造解析により同定した。実験室 X 線では測定不可能な微結晶は、放射光を用いた X 線構造解析により同定した。磁化率は超伝導量子干渉素子 (SQUID) 磁束計を用いて測定した。また、固体状態のサイクリックボルタンメトリーをおこない、その電子授受能を明らかにした。

## 3 結果および考察

単結晶構造解析の結果および粉末 XRD パターンより  $\{\text{PMo}_{12}\text{Ln}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}$  は、二次元層状ネットワーク構造を有していることが明らかになった (図 1)。通常、ポリオキソメタレートの合成では、水熱合成が用いられることが多いが、今回の合成手法では、室温、大気圧下の温かな条件であるため、シアノ金属錯体が壊れずポリオキソメタレートとネットワーク化したと考えられる。これは、ポリオキソメタレートとシアノ金属錯体がネットワーク化した初めての報告例である[3]。

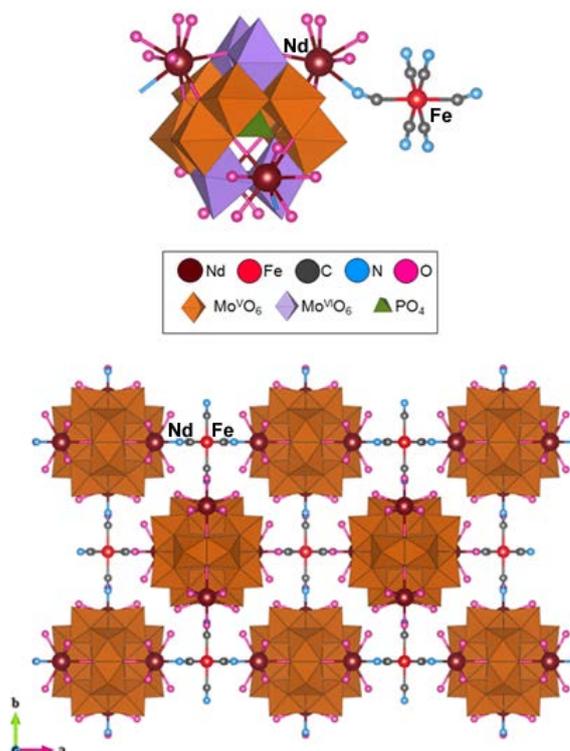


図 1.  $\{\text{PMo}_{12}\text{Nd}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}$  の非対称単位構造 (上)、2次元ネットワーク構造 (下)。

磁化測定の結果より、得られたネットワーク錯体の磁性は前駆体と同様に、希土類金属イオンに依存した磁性を示すことが明らかになった。 $\{\text{PMo}_{12}\text{La}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ においては、La および  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  (low spin,  $S = 0$ ) が非磁性であるため、 $\{\text{PMo}_{12}\text{La}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}$  も非磁性であった。 $\{\text{PMo}_{12}\text{Nd}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}$  では、 $\text{Fe}(\text{CN})_6$  (low spin,  $S = 0$ ) は同様に非磁性であるが、希土類金属イオンに由来する常磁性を示すことが明らかになった。 $\chi T$ - $T$  プロットを図2に示す。基底状態  $^4I_{9/2}$  にある4個の  $\text{Nd}^{\text{III}}$  ( $g = 8/11$ ,  $J = 9/2$ ) から計算される  $\chi T$  の理論値は  $6.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  であるが、300 K における実測値は  $5.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  であり、温度の低下に伴い減少した。これは、結晶場により基底状態が5つのクラマース2重項( $\pm 9/2$ ), ( $\pm 7/2$ ), ( $\pm 5/2$ ), ( $\pm 3/2$ ), ( $\pm 1/2$ ) に分裂し、温度の低下にともなって、 $J$  の小さい準位にも分布するようになるためであると考えられる。すなわち、 $\pm 9/2$  の占有率は減少し、他のクラマース二重項( $\pm 7/2$ ), ( $\pm 5/2$ ), ( $\pm 3/2$ ), ( $\pm 1/2$ ) への分布が増加することによって、 $\chi T$  の減少が生じたと考えられる。

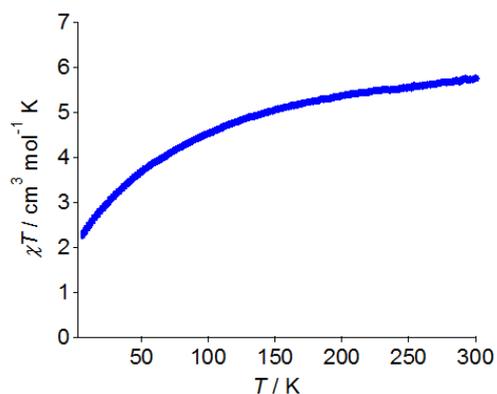


図2.  $\{\text{PMo}_{12}\text{Nd}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}$  粉末の磁化率温度変化。

固体状態におけるサイクリックボルタンメトリーより、ネットワーク錯体  $\{\text{PMo}_{12}\text{Ln}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}$  は、 $\text{Mo}(\text{V})/\text{Mo}(\text{VI})$  由来の可逆な電子授受能を示すことが明らかになった (図3) [4]。

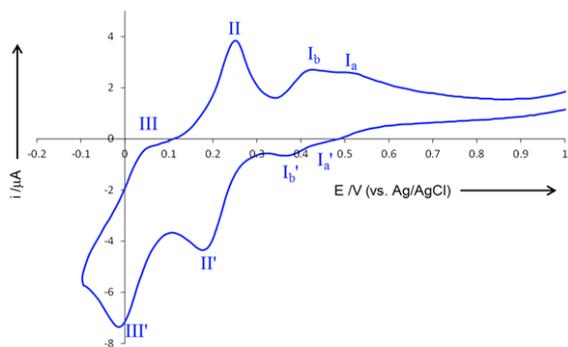


図3.  $\{\text{PMo}_{12}\text{Nd}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\}$  粉末のサイクリックボルタモグラム。

#### 4 まとめ

本研究では、シアノ錯体で架橋されたポリオキソメタレートネットワークを合成し、その磁気物性、電気物性を明らかにした。今後、ポリオキソメタレートやシアノ架橋型金属錯体の応用が期待されている触媒分野や磁性材料分野に貢献することが期待される。

#### 謝辞 (オプション)

AR-NW2A ビームラインを利用するにあたり、お世話頂いた阿部 仁先生(KEK)、尾関 智二先生(東工大)、河野 正規先生(POSTECH)ならびに PF, PF-AR のスタッフの皆様へ深く感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] C. Pichon, P. Mialane, A. Dolbecq, J. Marrot, E. Rivière, B. Keita, L. Nadj, F. Sécheresse, *Inorg. Chem.* **2006**, *46*, 5292.
- [2] P. Mialane, A. Dolbecq, L. Lisnard, A. Mallard, J. Marrot, F. Sécheresse, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2398.
- [3] J.-D. Compain, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4897.
- [4] J.-D. Compain, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, *Polyhedron*, **2013**, in press.

#### 成果

##### 【発表論文】

1. J.-D. Compain, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4897.
2. J.-D. Compain, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, *Polyhedron*, **2013**, in press.

##### 【学会発表】

1. “Multilayered Networks Built from Polyoxometalates and Cyanometalates”, J.-D. Compain, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi, The 13th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM 2012), Orland (USA), Oct. 2012. (ポスター発表)

\* knakabayashi@chem.s.u-tokyo.ac.jp