

超伝導シェブレル相のクラスター化学



研究ノート

金属クラスター錯体は、クラスター単位を固体化合物から中性配位子によって「切り出す」か、単核金属錯体を出発化合物とするクラスター骨格構築によって合成できる。クラスター錯体化学の急速な発展にともない、クラスター固体化合物の「building block」や固体表面のモデルとしての化学も注目されるようになった¹⁾

クラスター錯体化学はカルボニルクラスターに関するものが最も盛んであるが、私共はクラスター化学に参入するにあたり末端にハロゲン配位子を有するクラスター化合物が最も重要な鍵化合物の一つであると考えた。ハロゲンを適当な置換基や官能基に変換すれば単核錯体化学や有機金属化学をクラスター化学の領域に拡大でき、またハロゲンを「連結器」としてクラスター骨格の拡大をはかれる。前者の分類に属するものとして、正八面体クラスター骨格にアルキル基が結合したクラスター有機金属化合物の化学を始めた^{2,3)} 当稿でご紹介するのは、後者の例であり、小さいクラスター単位の重合による、大きいクラスター化合物の合成である。

シェブレル相は化合物超伝導体として、 H_c が非常に大きい (~ 60 Tにもおよぶ) こと、 T_c も相当高い (~ 15 K) ので、Ba-Y-Cu系酸化物超伝導体出現以前は、実用的観点からも広範な研究が展開していた。今では実用的意義は多少薄れたものの、クラスター化学にとっては依然として極めて興味深いものである。シェブレル相はモリブデンから成る八面体の各三角面にカルコゲン原子 (硫黄, セレン, テルル) が結合した Mo_6X_8 というクラスターが構成要素となっていることに構造化学的特徴がある。各クラスター単位は Mo-X あるいは Mo-Mo 結合によ

齋藤 太郎*

って隣接のクラスターとも連結しており、こうして出来る鎖の間隙に種々のカチオン M が挿入し、 $M_xMo_6X_8$ ($X=0$ のものもある) という組成になる。超伝導性と関連して注目されている属性は 1) モリブデンの酸化状態と価電子数 2) フェルミレベル近傍のエネルギーバンド 3) Mo-Mo および Mo-X の結合性 4) Mo_6 骨格の歪みなどである。

これらの問題に解答を与え、さらに高い T_c を持つ材料を開発する指針を探索する方法の一つとして、分子性クラスター $Mo_3S_4L_6$ の研究があると思われる。いままでこのようなクラスター錯体の報告例はなかったので、私共はクラスター骨格形成法として新しい反応を試みた。すなわち正三角形 2 個の各頂点を 60° ずらして繋げば正八面体が形成されるはずである。(図-1)

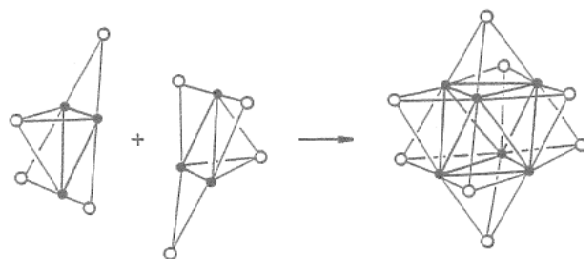
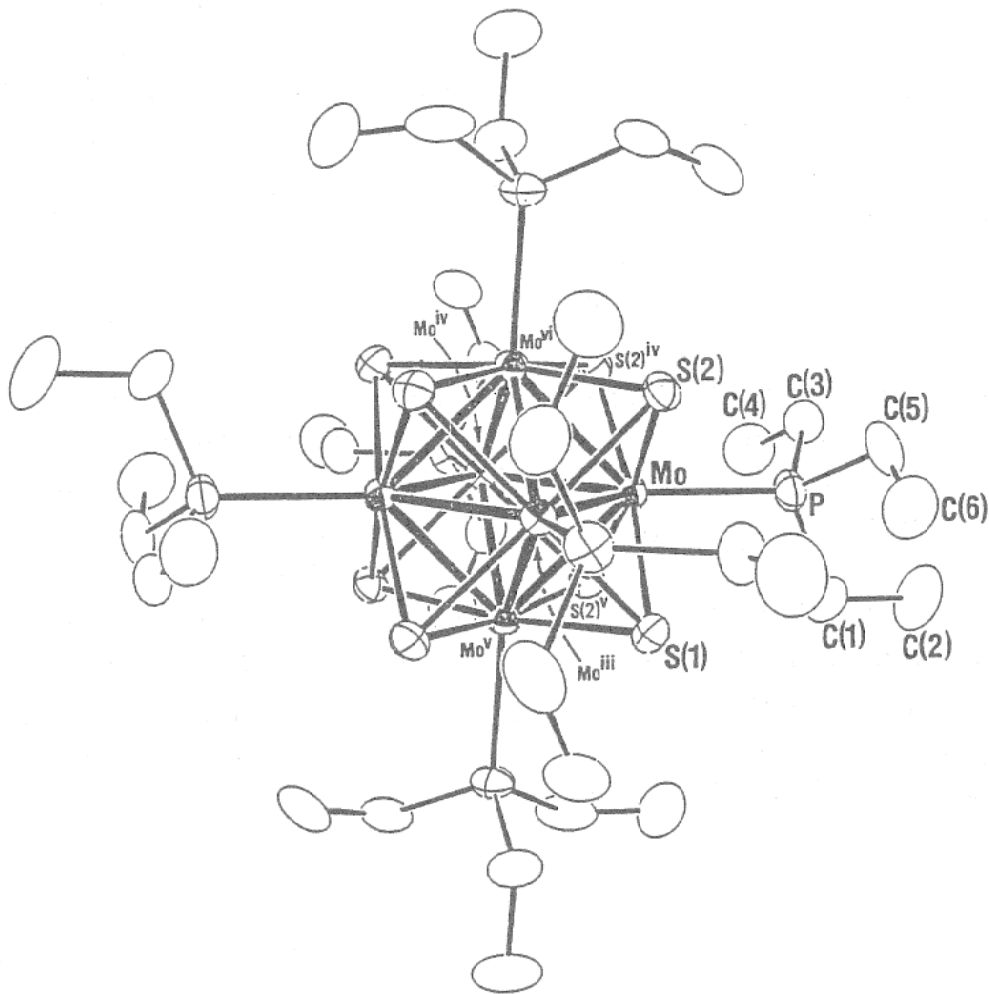


図-1 Mo_3S_4 化合物の二量化による正八面体型クラスター Mo_6S_8 の合成

そこで末端にハロゲンを有する Mo_3S_4 型錯体がよいということになった。 $Mo_3S_7Cl_4$ の組成の固体化合物と PEt_3 を反応しメタノールから再結晶すると $[Mo_3S_4Cl_4(PEt_3)_3(MeOH)_2]$ が得られたので⁴⁾ 金属マグネシウムで還元すると $[Mo_6S_8(PEt_3)_6]$ が生成した。固体のシェブレル相化合物と同じクラスター単位を持つ分子性クラスター錯体の初めての例である。モリ

*齋藤太郎 (Taro SAITO), 大阪大学基礎工学部, 合成化学科, 教授, 工学博士, 無機化学

図-2 $[\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_6]$ の構造

ブデンは3核クラスターでは4価であり、6核クラスターでは平均8/3価であるので、この反応は還元的二量化反応である。この種の合成反応自体クラスター化学では初めてのものであり、クラスター骨格の合理的形成法の有力な方法の一つになれば良いと期待している。X線単結晶構造解析の結果、図-2のような構造が確定した。

対カチオンMが含まれず、クラスター価電子数は20個であるので、最も酸化状態の高いシェブレル相化合物 Mo_6S_8 に対応する。シェブレル相においては、価電子数と正八面体の歪みの間には、表-1のような関係がある。すなわち価電子数が正八面体における12個のMo-Mo結合に見合う24個である時に、最も歪みのないものになり、24eより少なくなると、3回軸方向にだんだん伸びてくる。22eシェブレル相の T_0 が最

表-1 シェブレル相化合物における電子数と構造の歪み (d_1 : 3回軸方向, d_2 : 3回軸に垂直方向)

クラスター価電子数	d_1	d_2	
Mo_6S_8	20	2.862	2.698
Mo_6Se_8	20	2.836	2.684
Mo_6Te_8	20	2.772	2.700
AgMo_6S_8	21	2.804	2.706
AgMo_6Se_8	21	2.776	2.701
PbMo_6S_8	22	2.732	2.679
PbMo_6Se_8	22	2.734	2.697
SnMo_6S_8	22	2.742	2.681
LaMo_6S_8	23	2.707	2.667
ErMo_6S_8	23	2.713	2.654
$[\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_6]$	20	2.662	2.664

も高く、この歪みと超伝導転移温度との間に重

要な関係があるように見えるので、多くの議論がされてきた。歪みの原因として20e~24eの電子がクラスターのエネルギーバンドないし分子軌道に充填する様式に基づく説明と、結晶中におけるクラスター単位間Mo-MoあるいはMo-S結合に基づく考えの2つがあり、いまだに決着がつかない。私共のクラスター錯体は分子性であるので、クラスター単位間の相互作用は弱いと思われる。従って、構造はもっぱら電子構造によって規定される、すなわち20eなので最も歪んでいると予想した。ところが構造解析結果は、ほとんど完璧な正八面体であることを示す。現在理論計算、光電子分光、磁性測定、酸化状態の異なる誘導体の合成などを通して、問題の解決をはかっている。

さて、分子性のモデル化合物ができれば、これを固体化合物に誘導できるであろうか。トリエチルホスフィンをうまく取り除ければ、クラスター分子が「重合」して、超伝導性シェブレル相化合物になるかも知れない。成分元素の高

温直接反応で合成するシェブレル相化合物に比較して優れた物性があれば非常に面白いが、たとえ優れていなくても、無機合成化学的には有意義なことと思われる。低温合成と結晶化の利点、不定比性の回避、他の金属（たとえばニオブやタングステン）への拡張、混合金属系の開発などにより、新しい化学を展開する可能性が大きい。

[参 考 文 献]

- 1) 齋藤太郎, 化学 39, 272 (1984); 40, 134 (1985); 41, 198 (1986); 42, 220 (1987).
- 2) T. Saito, M. Nishida, T. Yamagata, Y. Yamagata, Y. Yamaguchi, Inorg. Chem., 25, 1111 (1986).
- 3) T. Saito, H. Manabe, T. Yamagata, H. Imoto, Inorg. Chem., 26, 1362 (1987).
- 4) T. Saito, N. Yamamoto, T. Yamagata, H. Imoto, Chem. Lett., 2025 (1987).