

4D01

ランタノイドイオンを内包した Preyssler 型 Polyoxometalate の構造と物性

(広島大院・理¹、広島大 IAMR²、山口大院・理工³、山形大院・理工⁴) 加藤智佐都¹、
西原禎文^{1,2}、綱島亮³、帯刀陽子⁴、井上克也^{1,2}

Crystal Structures and Physical Properties of Preyssler-type POMs Including Lanthanide Ion

Department of Chemistry, Hiroshima University¹, Institute for Advanced
Materials Research, Hiroshima University², Graduate School of Science and
Engineering Yamaguchi Univ.³, Graduate School of Science and Engineering
Yamagata Univ.⁴) Chisato Kato¹, Sadafumi Nishihara^{1,2}, Ryo Tsunashima³, Yoko
Tatewaki⁴, Katsuya Inoue^{1,2}

【序】

Polyoxometalates とはオキソ酸が縮合してできた巨大な陰イオン種であり、POMs と略される。これらは高い水溶性や酸化還元能を持つため有機反応における酸化剤や光触媒として活用されてきた。一方、最近になって POMs のもう一つの特徴である形状やサイズの均一性を利用したイオン伝導結晶や単分子磁石など、機能性材料への応用も盛んに行われている。中でも、 $[X^{n+}P_5W_{30}O_{110}]^{(15-n)-}$ の構造式で表される Preyssler 型 POM は Fig.1 に示す形状をしており、中央にカチオンを包接することができる。この包接空間は直径約 5.5 Å、高さ約 6.8 Å の円柱状であり、溶液状態で内部に包接されたカチオンの交換が可能である。また、包接空間においてカチオンは 2 か所の安定サイトを持っている。本研究では、この Preyssler 型 POM に磁性イオンを包接させ、このカチオンの POM 分子内のサイト間揺らぎを利用した新規物性の創出を目的としている。

【実験】

合成は主に文献¹に記載された方法に従って行った。

1) $K_{12}Na_2[NaP_5W_{30}O_{110}] \cdot (H_2O)_x$ (1)

33 g (0.100 mol)の $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ を 30 ml の H_2O に溶かし、26.5 ml の 85 % H_3PO_4 を加えた。この溶液を 120 °C で 24 時間水熱合成を行った。室温まで冷却した後 15 ml の H_2O を加え、

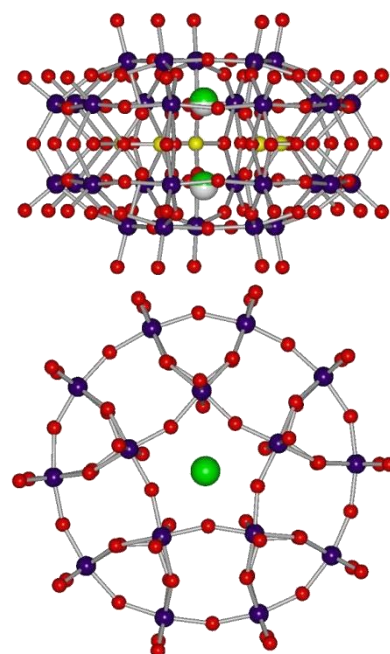


Fig.1 Preyssler 型 POM

10 g (0.134 mol)の KCl を加えると白色粉末が析出した。これをろ取り、2 M 酢酸カリウム水溶液、メタノールの順で洗った後、水で再結晶をすることにより無色透明結晶を得た。得られた結晶は IR、単結晶 X 線構造解析によって同定を行った。

2) [LnP₅W₃₀O₁₁₀]¹²⁻ 塩 (Ln = Gd (2), Tb (3), Sm (4))

1 を 1 g (1.21×10⁻⁴ mol)取り、12 ml の H₂O を加えて 60–70 °C に加熱して溶かした。別のビーカーに Ln 硝酸塩 (Ln = Gd, Tb, Sm) を 1–2 当量取り、そこに H₂O を 3 ml 加えて溶かし、Ln 硝酸塩水溶液を調製した。1 の水溶液に Ln 硝酸塩水溶液を滴下し、その溶液を 145–180 °C で 24 時間水熱合成を行った。室温まで冷却した後 4 g (5.36×10⁻² mol)の KCl を加えて白色粉末を得た。それぞれの Ln 硝酸塩の量および反応温度を Table.1 に示す。ろ取した生成物を水で再結晶し、無色透明のブロック状結晶(2)~(4)を得た。

Table.1 Ln 硝酸塩の量と反応温度

	Gd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	Tb(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	Sm(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O
質量	36.5 mg	36.6 mg	85.7 mg
物質質量	8.08×10 ⁻⁵ mol	8.08×10 ⁻⁵ mol	1.93×10 ⁻⁴ mol
反応温度	145 °C	145 °C	160 °C

【結果と考察】

磁性イオンの揺らぎを調査するため、Tb 塩(3) について 100 K、173 K、223 K で単結晶 X 線構造解析を行い、各温度におけるカチオンサイト A, B の占有率変化を観測した (Fig. 2)。その結果、低温ではカチオンサイトの片側に磁性イオンの占有率が偏っていることが示唆された。また、高温に近づくにつれて 2 サイトの占有率の比が

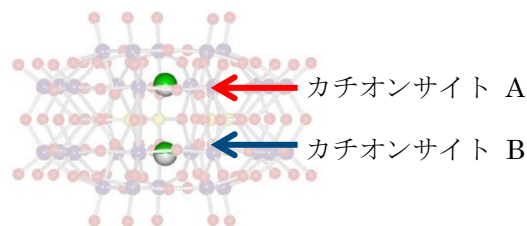


Fig.2 POM 内のカチオンサイト

1 : 1 に近い値を取った。このことから、包接されているテルビウムイオンは低温では片側に局在化し、高温ではサイト間で揺らいでいることが示唆された。当日は磁性イオンのゆらぎに伴う物性発現について発表する。

【参考文献】

[1] Inge Creaser, Mark C. Heckel, R. Jeffrey Neitz, Michael T. Pope *Inorg. Chem.*, **32**, 1573 (1993)