

## 2P047

$\pi$  電子系カチオンと{PMo<sub>12</sub>}型ポリオキソメタレートからなる塩の電子輸送特性

Electron transport in polyoxometalate-based between Keggin-type {PMo<sub>12</sub>} cluster and cationic  $\pi$ -molecules.

(山口大院・理工<sup>1</sup>)植村 卓也<sup>1</sup>, 綱島 亮<sup>1</sup>

Yamaguchi University, <sup>1</sup>Takuya Uemura<sup>1</sup>, Ryo Tsunashima<sup>1</sup>

### 諸言

ポリオキソメタレート(POM)は6~368個の遷移金属(Mo、W、Vなど)が骨格となったアニオン性の分子性金属酸化物である。酸素原子が通常6配位してできる八面体は歪み、多様な結合様式を可能にする。リング形状やレモン形状などの他の無機化合物や有機分子では困難な形状が知られている。<sup>[1]</sup> 一般に、固体中のPOMの電子系はクラスター内で強く孤立しているため、電気物性を示しにくいといわれていたが、我々は、1電子還元を受けたリンモリブデン酸イオン[PMo<sup>V</sup>Mo<sup>VI</sup><sub>11</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup>とテトラチアフルバレンのピリジン誘導体(TTFPy)を酸化・プロトン化して得られる

TTF<sup>+</sup>PyH<sup>+</sup>の塩、(TTF<sup>+</sup>PyH<sup>+</sup>)<sub>2</sub>[PMo<sup>V</sup>Mo<sup>VI</sup><sub>11</sub>O<sub>40</sub>]

・nH<sub>2</sub>O(1)がSiと同等の電子伝導性を有することを明らかにした。<sup>[2]</sup> TTF<sup>+</sup>PyH<sup>+</sup>と[PMo<sup>V</sup>Mo<sup>VI</sup><sub>11</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup>の間での

ホッピングによる電子輸送機構が考えられるが、詳細や

分子論的理解は明らかにできていない。そこで今回、

TTF<sup>+</sup>PyH<sup>+</sup>を他の $\pi$ 電子系カチオンに変えながら同様の塩を作製し、構造と電子輸送特性の相関を調査した。これまでに、1,1-ジメチル-4,4'-ビピリジニル(MV<sup>2+</sup>)との塩について良質な単結晶を得ることに成功したので報告する。

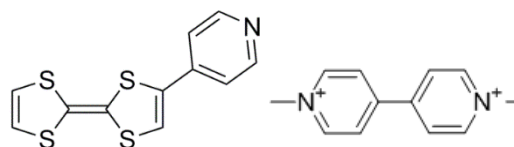


図1 左：TTFPy 右：MV<sup>2+</sup>

### 実験

トリフェニルホスフィン 3.81×10<sup>-4</sup> molとリンモリブデン酸 4.38×10<sup>-4</sup> molをそれぞれアセトニトリル/メタノール混合溶媒(体積比 1:1)の溶液(30 ml)に混合し、3日間静置した。固体のMV・Cl<sub>2</sub> 塩 3.89×10<sup>-4</sup> molを加え、生じた沈殿をろ過した後、DMF 15 ml から再結晶した。単結晶 X線構造解析と XPS 測定から[C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[H<sub>2</sub>PMo<sup>V</sup><sub>3</sub>Mo<sup>VI</sup><sub>9</sub>O<sub>40</sub>]・4DMF(2)と同日し、粉末ペレットを用いて直流電気伝導率(2端子法)の温度依存性を測定した。尚比較のため、既報に従い合成した[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>のテトラエチルアンモニウム塩(3, TEA<sub>3</sub>[PMo<sup>VI</sup><sub>12</sub>O<sub>40</sub>])の粉末についても同様の評価を行った。

### 結果・考察

結晶中では、MV<sup>2+</sup>:POMが2:1の組成比で、最高酸化数からなる[PMo<sup>VI</sup><sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>では電荷が合わず、少なくとも還元されている。正確な電子状態を XPS 測定から評価したところ、Mo<sup>V</sup>:Mo<sup>VI</sup>=

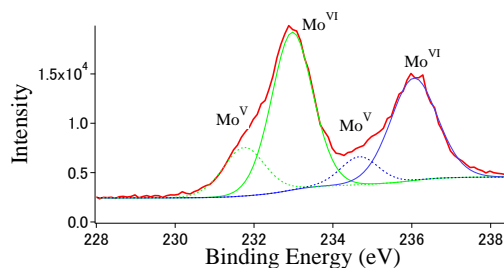


図1 結晶 2 の XPS スペクトル。フィッティングは Mo<sup>V</sup>:Mo<sup>VI</sup>=1:3 とした理想曲線。

1 : 3 と見積もられた(図 1)。結晶中の POM は平均で 3 電子還元を受け、組成を  $[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2]_2[\text{H}_2\text{PMo}^{\text{V}}_3\text{Mo}^{\text{VI}}_9\text{O}_{40}] \cdot 4\text{DMF}$  と決定した。

図 2 に結晶構造を示した。隣接 POM の最近接 O $\cdots$ O 間距離は 2.986 Å と van der Waals 半径和(O 1.54 Å)とほぼ同等と弱い相互作用が確認でき、一次元鎖を形成していた。MV $^{2+}\cdots$ MV $^{2+}$ には相互作用は見られず、近接の MV $^{2+}\cdots$ POM で  $\pi$  平面を重ねるように相互作用していた。結晶 1 では、TTF $^+$ PyH $^+$ と  $[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ 間のみ相互作用が見られていたのに対し、結晶 2 では弱い POM $\cdots$ POM 間、及び、MV $^{2+}\cdots$ POM 間の相互作用によりパッキングしていることが明らかになった。実際、最近接の P $\cdots$ P 間距離は結晶 2 で 1 Å ほど小さい値であった。

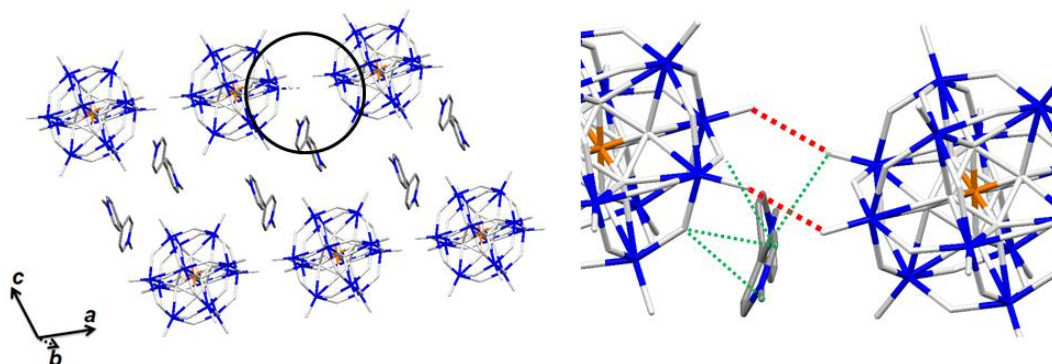


図 2 2 の結晶構造(左)と円周囲の拡大図(右)。破線は相互作用を示す。

結晶 2 は劈開性が高く単結晶が壊れやすかったため、粉末ペレット試料を用いて電気伝導度の温度依存性を評価した。線形 IV 特性とアレニウス型の温度依存性を確認した。表 1 には結晶 1-3 について、活性化エネルギー( $E_a$ )、300K での電気伝導度( $\sigma$ )、単結晶 X 線構造解析から見積もった最近接 POM の P $\cdots$ P 距離と POM $\cdots$ カチオン(A $^+$ )間の最近接距離をまとめた。2 は 1 に比べて 1 ケタ低い電気伝導率を示したものの、 $\pi$  系カチオンとの塩ではない 3 に比べると 3 桁近く高い伝導率を示した。3 において POM は混合原子価状態でないことを考慮すると、1 と 2 での伝導性は、(I) $\pi$  系カチオン、(II)ポリ酸内の非局在化電子、が分子設計上重要であったことを示唆した。一方で活性化エネルギーはいずれも同等であった。これは、固体中の隣接するホッピングサイト間でのエネルギー障壁はいずれも同等で、有機カチオンとの分子間相互作用により支配されているためと示唆された。

表 1 各塩の活性化エネルギー( $E_a$ )と 300 K での電気伝導度( $\sigma$ )、単結晶 X 線構造解析から見積もった最近接 POM の P $\cdots$ P 距離( $d(\text{P}\cdots\text{P})$ )と POM $\cdots$ カチオン(A $^+$ )間の最近接距離( $d(\text{POM}\cdots\text{A}^+)$ )

結晶	$E_a$	$\sigma(300\text{ K})$	$d(\text{P}\cdots\text{P})$	$d(\text{POM}\cdots\text{A}^+)$
1	0.42 eV	$7.0 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$	12.3 Å	3.004 Å
2	0.43 eV	$2.0 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$	11.5 Å	3.086 Å
3	0.43 eV	$1.1 \times 10^{-11} \text{ Scm}^{-1}$	-	-

## 参考文献

- [1] R. Tsunashima *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 44, 7384.
- [2] R. Tsunashima *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, 53, 11228–11231.