

3P041

酸化状態の異なる Keggin 型 POM の混晶作製と電気物性評価

(山口大・理¹,山口大院・創科²) ○森 萌実¹,藤村 寧々¹,綱島 亮²

Preparation and electrical properties of mixed crystals of Keggin clusters with different oxidation states

(Faculty of Science Yamaguchi Univ.¹, Graduate School of Science and Technology for Innovation Yamaguchi Univ.²)

○Megumi Mori¹, Nene Fujimura¹, Ryo Tsunashima²

【序】

ポリオキソメタレート (POM) は、前期遷移金属 (Mo、W、V など) に酸素原子が 4-7 配位した多面体構造が基本単位となることができる多核性の分子性クラスターである[1]。中でも、金属核数が 12 のケギン型と呼ばれる構造は $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^n$ (X=Si、P など、M=Mo、W など) の組成で表される直系 1 nm の球状分子である。POM は、一般的に金属原子が+6 などの高い酸化数なため高い電子受容性を持ち、還元によりクラスター内で電子が非局在化した混合原子価状態となる。分子の高い対称性と溶解性に由来して高い結晶性を有し、単結晶中でみられる POM の規則配列は、1 nm スケールで構造と電子状態が制御されている。これまで当研究室では、混合原子価 POM のこれらの特徴を活かしたマクロスコピックな電気物性を調べてきた。中でも、 $[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ クラスターとテトラチアフルバレンのピリジン誘導体 (TTFPy) に由来する塩からなる交互積層構造において、クラスターを介した電気伝導性を明らかにした[2]。

POM の多段階な電子受容に対するクーロン反発は 0.1 eV のオーダーであることが溶液中での電気化学測定から明らかになっている[3]。今回、結晶内でのケギン型 POM の還元電子数を不均一に調整した固体を調整し、電子状態と電気物性の相関を理解することを目指した。つまり、電子輸送に伴う POM 上でのオンサイトクーロン反発を制御することに相当する。ここで、 $[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ と同型同価数を持ちつつ還元されていない $[\text{SiMo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ を任意の割合で混合しながらテトラプロピルアンモニウムを対カチオンとした混晶について構造解析と電気物性を評価したので報告する。

【実験】

トリフェニルホスフィン 3.8×10^{-4} mol とリンモリブデン酸ナトリウム ($\{\text{PMo}_{12}\}$) 4.2×10^{-4} mol をそれぞれメタノール 15 mL とアセトニトリル 15 mL に溶解して混合し、3 日間冷蔵庫で静置した (これを①とする)。これとは別にケイモリブデン酸 ($\{\text{SiMo}_{12}\}$) 2.1×10^{-4} mol を水 15 mL にとかしたもの (これを②とする) を用意した。テトラプロピルアンモニウム (TPABr) を 1.9×10^{-3} mol をメタノール 5 mL にとかしたものと②を、半分の量の①に加えて 1 日間静置し、生じた沈殿をろ過した後、DMF 20 mL で再結晶した。同じ方法で、リンモリブデン酸ナトリウムとケイモリブデン酸を任意の比で混合しながら混晶を作製した。単結晶について行った EPMA 測定、FT-IR 測定から Si と P の両者が存在した混晶であることを確認し、粉末ペレットを用いて直流電気伝導

率（2端子法）を測定した。

【結果と考察】

{PMo₁₂}と{SiMo₁₂}を1:1のモル比で混合して得た単結晶1について、室温で測定したIRスペクトルから、P-OとSi-O伸縮運動に対応するピークが1056.2 cm⁻¹、900.2 cm⁻¹にそれぞれ確認できた(図1) [4-6]。次に、1粒の単結晶についてEPMA測定を行い、PとSi元素の定性分析を行った(図2)。結晶上の5点についてPとSiの平均存在率比を求めたところ、P:Si=3:2であり、合成時の1:1から大きくずれていないことが明らかになった。以上の2つの測定から、TPA₄[PMo^VMo^{VI}₁₁O₄₀]とTPA₄[SiMo^{VI}₁₂O₄₀]からなる混晶である可能性が示唆された。当日は単結晶X線構造解析と電気物性らの詳細を併せて報告する予定である。

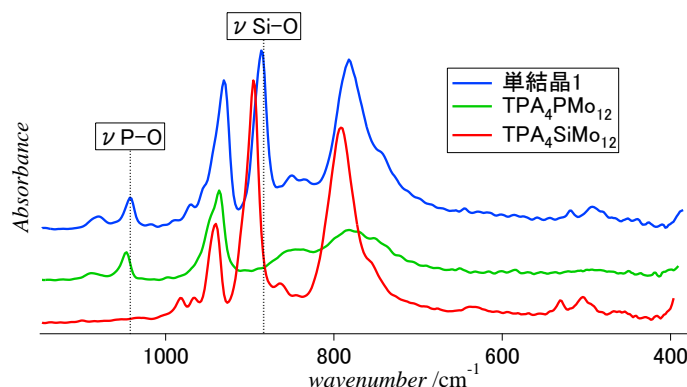


図1. 結晶1、TPA₄PMo₁₂、TPA₄SiMo₁₂のIRスペクトル

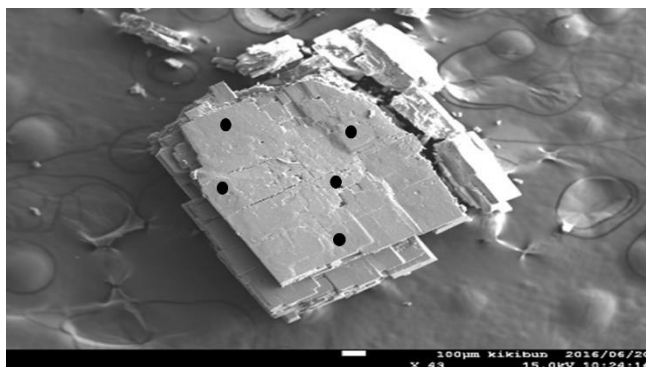


図2. 結晶1のSEM像

【参考文献】

- [1] Y. Song, R. Tsunashima, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7384-7402.
- [2] R. Tsunashima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 1-5.
- [3] Michael T. Pope, Gideon M. Varga Jr, *Inorg. Chem.*, **1966**, *5* (7), 1249-1254
- [4] Hong-Mei Zhang, Yan-Qing Wang, Qiu-Hua Zhou, Guang-Li Wang, *Journal of Molecular Structure.*, **2009**, *921*, 156-162
- [5] Hong-Yu Zhang, Ai-Jing Miao, Min Jiang, *Materials Chemistry and Physics.*, **2013**, *141*, 482-487
- [6] Lidia Adamczyk, Krystyna Giza, Agata Dudek, *Materials Chemistry and Physics.*, **2014**, *144*, 418-424