

## [PMo<sup>V</sup>Mo<sup>VI</sup><sub>11</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup> と TTFPy からなる塩の構造と電気物性の評価

(山口大・理<sup>1</sup>, 山口大院・理工<sup>2</sup>, 山口大院・創成科学<sup>3</sup>) ○前田明音, 馬場雄輔, 綱島亮

### Structure and electrical properties of single crystals of mixed-valence [PMo<sup>V</sup>Mo<sup>VI</sup><sub>11</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup> cluster salted with cationic TTFPy

(Faculty of Science Yamaguchi Univ.<sup>1</sup>,

Graduate School of Science and Engineering Yamaguchi Univ.<sup>2</sup>,

Graduate School of Science and Technology for Innovation Yamaguchi Univ.<sup>3</sup>)

○Akane Maeda<sup>1</sup>, Yusuke Baba<sup>2</sup>, Ryo Tsunashima<sup>3</sup>

【序】 分子性金属酸化物であるポリオキソメタレート(POM)は、多電子酸化還元反応や特異なスピン状態を有する。1-5 nm の巨大分子であり、構造の高均一性や結晶性の点で他のナノ構造体とは異なる。触媒をはじめ、フラッシュメモリ<sup>[1]</sup>や電池材料<sup>[2]</sup>などのエレ

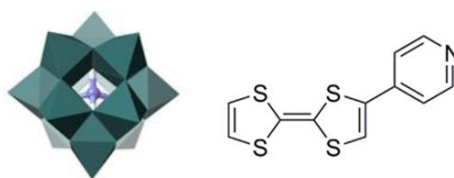


図 1. ケギン型 POM と TTFPy の構造

クトロニクス分野でも近年活発な研究が進められている。一方我々は、陰イオンである POM の対カチオンを様々に変えながら単結晶を調整し、POM と対カチオンからなるネットワーク構造の電気物性に着目してきた。混合原子価状態の[PMo<sup>V</sup>Mo<sup>VI</sup><sub>11</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup>(図 1 左)に対してテトラチアフルバレンのピリジン誘導体(TTFPy, 図 1 右)を混合したところ、(TTF<sup>+</sup>PyH<sup>+</sup>)<sub>2</sub>[PMo<sup>V</sup>Mo<sup>VI</sup><sub>11</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup>・nH<sub>2</sub>O(**1-block**)の組成をもつ単結晶が得られ、構造と電気物性を報告してきた<sup>[3]</sup>。一方、多形として(TTFPy<sub>3</sub>H<sub>n</sub>)[PMo<sup>V</sup>Mo<sup>VI</sup><sub>11</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup>・CH<sub>3</sub>CN (2 < n < 3)(**1-plate**)の組成をもつ単結晶の存在が明らかになり、今回、両者の相違を構造や電気物性の点から調査したので報告する。

【実験】 TTFPy は論文の手法により合成した<sup>[4]</sup>。TTFPy と市販の Na<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup>・nH<sub>2</sub>O とを液-液拡散法により複合化し、**1-block** と **1-plate** の単結晶を得た。

【結果と考察】 **1-block** と **1-plate** は結晶化条件の相違で作り分けることは困難で、両者の混合物として得られた。晶癖が異なるため、顕微鏡下でハンドピッキングにより分類し、構造解析や物性測定に用いた。

**1-block** と **1-plate** について行った、単結晶 X 線構造解析から得た結晶学データ

表 1. 結晶学データ

	<b>1-block</b>	<b>1-plate</b>
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	11.663(11)	12.5004(6)
$b/\text{\AA}$	11.750(12)	22.0860(11)
$c/\text{\AA}$	12.304(10)	23.7982(12)
$\alpha^\circ$	61.81(4)	90
$\beta^\circ$	70.33(4)	90.0755(6)
$\gamma^\circ$	78.41(6)	90
$V/\text{\AA}^3$	1398(2)	6570.29
Z	1	4
Final $R_1(I)$	0.0570	0.0535
$2\sigma(I)$		
Final $wR_2(I)$	0.1497	0.1539
$2\sigma(I)$		

を表 1 に示した。最も大きな構造の違いとして、**1-block** では TTF<sup>+</sup>PyH<sup>+</sup>分子がスピン対を形成するように二量化したのに対し、**1-plate** では二量体の形成が見られなかった。TTF 系化合物について、二量体形成に伴い IR 領域の 1350cm<sup>-1</sup> 付近に新たな吸収が現れる<sup>[5]</sup>。実際、それぞれの FT-IR を測定したところ、**1-block** でのみ二量体形成に由来するピークが 1353cm<sup>-1</sup> に確認された(図 2)。両者でパッキング構造と対カチオンの電子状態に違いがあり、当日は、**1-block** と **1-plate** の構造と電気物性についても詳しく言及する予定である。

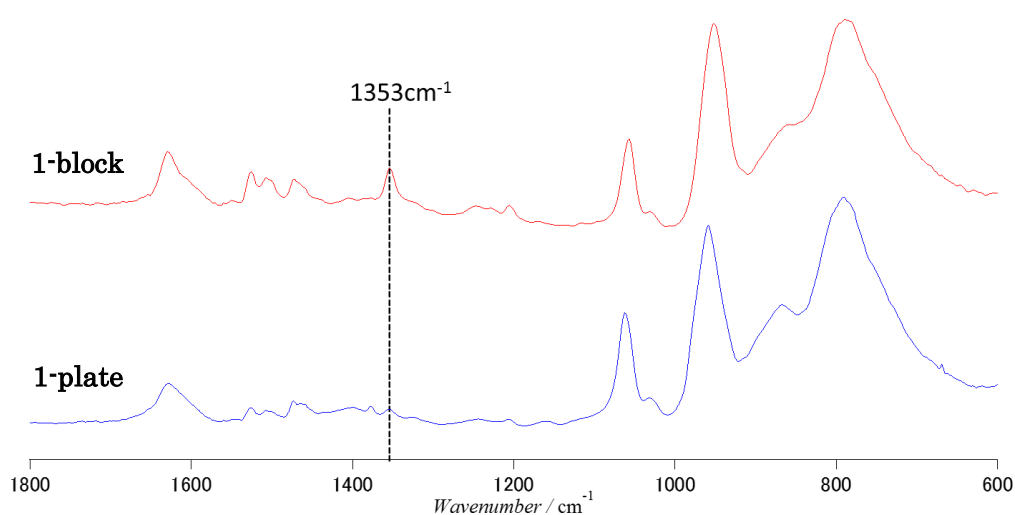


図 2. IR スペクトル

- [1]C. Busche *et al.*, *Nature*, **2014**, 515, 545.
- [2]N. Kawasaki *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3471.
- [3]R. Tsunashima *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, 11228.
- [4]L. Wang *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 6560.
- [5]G. Matsubayashi *et al.*, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1988**, 253.