

## $[\text{V}_2\text{O}_3]^{n+}$ 骨格を含む金属錯体の誘電物性評価

<sup>1</sup>広島大院理, <sup>2</sup>広島大キラル国際研究拠点, <sup>3</sup>広島大IAMR  
 ○兀尾和希<sup>1</sup>, Maryunina Kseniya<sup>1,2</sup>, 井上克也<sup>1,2,3</sup>, 西原禎文<sup>1,2,3</sup>

### Dielectric properties of metal-organic complexes including $[\text{V}_2\text{O}_3]^{n+}$ unit

○Kazuki Hageo<sup>1</sup>, Kseniya Maryunina<sup>1,2</sup>, Katsuya Inoue<sup>1,2,3</sup>, Sadafumi Nishihara<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Hiroshima University, Japan

<sup>2</sup> Chirality Research Center, Hiroshima University, Japan

<sup>3</sup> Institution for Advanced Materials Research, Hiroshima University, Japan

**【Abstract】** Recently, we succeeded in the development of a single-molecule electret, which exhibits electric hysteresis on one molecule, based on a Preyssler-type polyoxometalate. This molecule has a cavity with two stable ion sites and contains one metal ion inside. Using this molecule, we could control the direction of the molecular polarization by applying an electric field and observed the electric hysteresis without long-range order of the polarization. In this study, we aimed to develop the single-molecule electret with a new mechanism, which shows the behavior of single-molecule electret by intramolecular electron transfer. Especially, we focused on electron transfer in the mixed-valence complex. On Robin-Day classification, a mixed-valence complex (Class III) has double-minimum potential.  $[\text{V}_2\text{O}_3(\text{nta})_2]^{3-}$  complex, which is categorized as Class III at room temperature from ESR measurement, is reported. While the electronic structure at low temperature has not been clarified. Here, we investigated the dielectric properties of  $[\text{V}_2\text{O}_3(\text{nta})_2]^{3-}$  at low temperature.

**【序】** 強誘電体とは、自発分極を有し、分極ヒステリシスを示す物質である。強誘電性の発現には、原子または分子間の相互作用が必要であるため、単一分子では分極ヒステリシスを示さないと考えられてきた。

当研究室ではこれまでに、プレイスラー型ポリオキソメタレート(POM)を用いることで、単一分子で強誘電体のような分極ヒステリシスを示す単分子誘電体の開発に成功している<sup>[1]</sup>。POM分子は2つの等価な内包イオン安定サイトを有し、金属イオンがその安定サイト間を移動することで、分極が反転する。しかし現在、単分子誘電体としての物性の発現機構は、上記の分子内イオン移動以外確認されていない。そこで本研究では、電子型強誘電体の発現機構を単分子誘電体に導入することを目指した。電子型強誘電体では、電子配列の秩序化により分極が反転するため、外部電場への応答の高速化や量子トンネリング現象の観測が期待される<sup>[2]</sup>。

本研究では、ニトリロ三酢酸(nta)を配位子とするバナジウム(IV,V)混合原子価二核錯体を対象とした。本物質の ESR 測定から、室温では電子が非局在化していることが確認されているが、低温における電子状態は報告されていない<sup>[3]</sup>。そこで本研究では、誘電率及び IR スペクトルの温度依存性測定から、低温における  $[\text{V}_2\text{O}_3(\text{nta})_2]^{3-}$  錯体の電子状態を評価することを試みた。

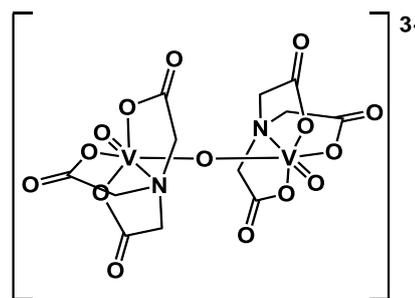


Fig. 1. Chemical structure of  $[\text{V}_2\text{O}_3(\text{nta})_2]^{3-}$ .

## 【方法 (実験・理論)】

バナジウム(IV,V)混合原子価二核錯体  $M_3[V_2O_3(nta)_2] \cdot nH_2O$   $\{M = K^+$  (1),  $NH_4^+$  (2),  $Na^+$  (3) $\}$ の単結晶は蒸発法により得た<sup>[4]</sup>。単結晶X線構造解析及び磁化率測定から、分子構造と酸化数を同定した。次に、ペレットにした試料を用いて誘電率及びIRスペクトルを測定し、低温での電子状態を評価した。また、分子内電子移動の影響を調査するため、ニトリロ三酢酸を配位子とするバナジウム(IV)二核錯体  $\{(NH_4)_2[V^{IV}_2O_3(nta)_2Mn(H_2O)_4] \cdot 2H_2O\}_n$  (4)についても同様の実験を行った<sup>[5]</sup>。

## 【結果・考察】

単結晶X線構造解析と磁化率測定の結果から、バナジウム(IV,V)混合原子価二核錯体  $[V_2O_3(nta)]^{3-}$ 中の2つのバナジウムイオンは室温では等価であり、その価数は+4.5であることが確認された。これは電子の非局在化を示し、室温の電子状態の報告例と一致していた。

1, 2 塩の誘電率測定から、複素誘電率の虚数部において80 K付近に周波数分散が観測された(Fig. 2)。また、アレニウスプロットから、活性化エネルギーは1, 2 塩でそれぞれ、0.119 eV, 0.141 eVと見積もられた。一方、3 塩およびバナジウム(IV)二核錯体 4 塩の誘電率測定では、このような誘電異常は観測されなかった。

次に、IRスペクトルの温度依存性を測定した(Fig. 3)。1, 2 塩では、 $900-1000\text{cm}^{-1}$ の  $V=O$  に帰属されるピークについて、高波数側へのシフトと分裂が観測された。1, 2 塩でのピークの分裂は、室温で等価であった2つのバナジウムイオンが、低温で非等価になったことに由来すると考えられる。一方 3, 4 塩では、高波数側へのシフトのみ観測された。また、 $750\text{cm}^{-1}$ 付近の  $V-O-V$  のピークについて、1, 2, 3 塩では高波数側へのピークシフトが観測された一方で、4 塩では観測されなかった。この結果から、 $V-O-V$  のピークの高波数側へのシフトが、バナジウム間の分子内電子移動に起因していると考えられる。

当日は、1, 2 塩の複素誘電率の虚数部で観測された周波数分散の起源について、誘電率やIRスペクトル測定などから詳細に議論する。

## 【参考文献】

- [1] C. Kato, *Ph. D. Thesis, Hiroshima Univ.* (2017).
- [2] N. Ikeda *et al.* *Nature*, **436**, 1136 (2005).
- [3] M. Nishizawa *et al.* *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 707 (1979).
- [4] J.M. Shi *et al.* *Polish J. Chem.*, **75**, 1695 (2001).
- [5] Q. Zhang *et al.* *Polyhedron*, **23**, 1975 (2004).

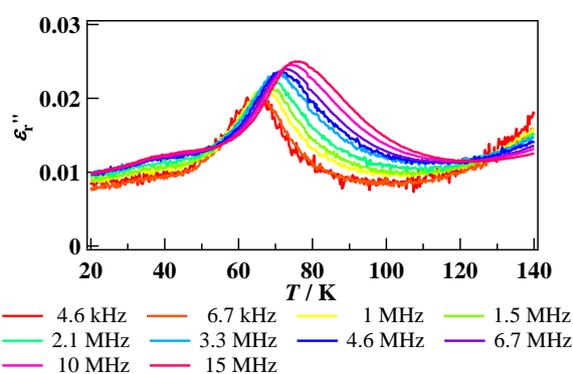


Fig. 2.  $\epsilon''$ - $T$  plots of  $K_3[V_2O_3(nta)_2] \cdot 3H_2O$ .

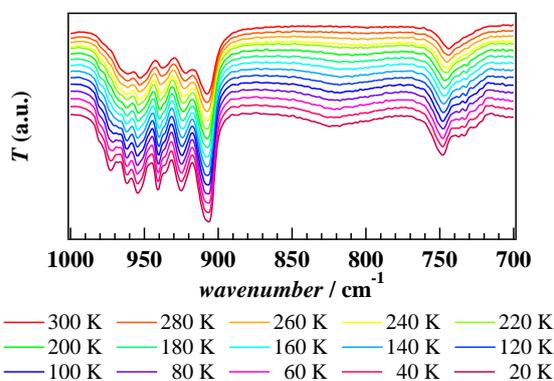


Fig. 3. Temperature-dependent IR spectrum of  $K_3[V_2O_3(nta)_2] \cdot 3H_2O$ .