

# 混合原子価ポリオキソメタレートを用いたナノ電子空間場の創製

野呂 真一郎 [北海道大学電子科学研究所／助手]

## 背景・目的

均一なナノサイズの細孔を有する多孔性物質は、近接した細孔表面ポテンシャル場を介してゲスト分子の状態(配向、相関、運動、集積構造)を自在にコントロールできるため、基礎及び応用科学の領域において盛んに研究されている。しかしながら他のポテンシャル場を融合させた研究例はほとんどない。本研究では、表面ポテンシャル場に加え電子ポテンシャル場を摂動として付与することができる多孔性材料の開発を行い、得られたナノ電子空間場におけるゲスト分子状態及びホスト・ゲスト相互作用について探求する。

## 内容・方法

本研究では、細孔表面に電子ポテンシャル場を与える構築素子として混合原子価ポリオキソメタレート(POM)を用いる。混合原子価状態では、不対電子がPOMの金属イオン上で非局在化しているため、その表面には表面ポテンシャルに加え特異な電子ポテンシャル場が形成される。更に、温度によって電子状態が変化する(非局在 $\leftrightarrow$ 局在)ため、電子揺らぎをあたえることもできる。具体的な多孔性POM錯体の合成計画は、以下のとおりである。

- ① POMとして還元反応により容易に混合原子価状態を与えるkeggin型POM( $[\text{PM}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^3$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ))を用いる。
- ② 混合原子価POM  $[\text{PM}^{\text{V}}\text{M}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^4$  の合成は、ドナー性ゲスト分子(フェロセン、ヒドロキノン、アミンなど)との電荷移動反応を用いることにより行う。

得られた多孔体は、従来の評価法(X線回折、熱分析、吸着測定)に加え、電子ポテンシャル摂動効果を温度可変ESR・磁化率・誘電率・プロトン伝導度、などから評価し、混合ポテンシャル場に特有なゲスト分子状態・ホスト・ゲスト相互作用を発現させる。

## 結果・成果

POMとしてKeggin型POMである $\text{H}_3[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ を、ドナー分子としてフェロセン(Fc)を用いた場合に良好な単結晶を得ることができたので構造解析を行った。図1に $(\text{H}^+)(\text{Fc}^+)_3[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{guest}$  ( $\text{guest} = \text{MeCN}(\mathbf{1} \cdot 2\text{MeCN})$ 、 $\text{MeCN}(\mathbf{1} \cdot 2\text{MeOH})$ )の構造を示す。POMは、a軸方向に均一な1次元鎖構造を形成しており(P $\cdots$ P距離:10Å)、Fc<sup>+</sup>カチオン

が1次元鎖の周りを取り囲むように配置していた。その結果、a軸方向に1次元細孔が形成していた(図1右)。ファンデルワールス半径を考慮して計算した細孔の大きさおよび空隙率の値は、 $2.3 \times 1.6 \text{ \AA}^2$ および9.2%であった。細孔内にはゲスト分子としてMeOH、MeCN分子が取り込まれており、ゲスト分子はPOMとFc<sup>+</sup>から構築されるホスト骨格と弱いファンデルワールス相互作用を形成していた。

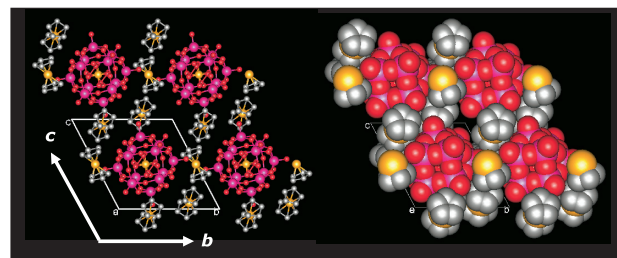


図1.  $(\text{H}^+)(\text{Fc}^+)_3[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{MeCN}(\mathbf{1} \cdot 2\text{MeCN})$  のa軸方向から見た集積構造(水素原子、guest分子は省略)

得られた結晶は黒色であったため、混合原子価POMの形成が予想された。そこで、混合原子価POMの存在を確かめるために、紫外可視吸収スペクトル・IRスペクトルおよびESRスペクトルの測定を行った。紫外可視吸収スペクトルは、 $13,000\text{cm}^{-1}$ および $8,000\text{cm}^{-1}$ 付近に吸収ピークを示した。これらのピークは、それぞれ分子内 $\text{Mo}^{\text{V}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$ 電荷移動遷移および $\text{Mo}^{\text{V}}$  d-d遷移として帰属された。IRスペクトルにおいても、分子内 $\text{Mo}^{\text{V}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{VI}}$ 電荷移動遷移に由来するブロードなピークの裾野が観測された。4KにおけるESRスペクトルにおいては、 $\text{Mo}^{\text{V}}$ および $\text{Fc}^+$ のスピンに由来するシグナルが観測された。以上の結果より、化合物 $\mathbf{1} \cdot 2\text{guest}$ に含まれるPOM分子は混合原子価状態であることが証明された。

次に、ホスト骨格の安定性について検討を行うために、TGおよびXRDの測定を行った。ゲスト分子としてMeCN分子を含んだ化合物のTGの結果より、細孔中のMeCN分子は60度から100度の範囲で細孔中から脱離することが明らかとなった。そこで真空中60度で熱処理をしたサンプル $(\text{H}^+)(\text{Fc}^+)_3[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]$  ( $\mathbf{1}$ )のXRDの測定を行ったところ、結晶性は保持しているものの結晶構造は変化していた。POMとFc<sup>+</sup>分子は静電的相互作用によって集積していることから、ゲスト分子の脱離により集積構造が変化することは容易に予想される。また、ゲスト取り込み能を検討するために、 $\mathbf{1}$ をMeCN溶液中に数日間浸した。得られたサンプルのTGを測定したところMeCNの取り込みを確認することはできなかった。

## 今後の展望

本研究では、Keggin型POMとフェロセンとの電荷移動反応を行うことによって新規多孔性物質 $(\text{H}^+)(\text{Fc}^+)_3[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{guest}(\mathbf{1} \cdot 2\text{guest})$  ( $\text{guest} = \text{MeCN}, \text{MeOH}$ )

を合成することに成功した。 $1 \cdot 2\text{guest}$ は動的な対電子をPOM上に有する混合原子価状態を形成し、またゲスト分子を1次元細孔中に取り込んでいた。しかしながら、ゲスト分子を取り除くと結晶構造が不可逆的に変化してしまい、多孔性機能の探索を行うことができなかった。今後は、POMとドナー分子を水素結合や $\pi$ - $\pi$ 相互作用などによって連結することで骨格構造の安定性向上を目指す。