

21B017

2023年 7月 12日

所属：岐阜大学

氏名：植村 一広



2021年度助成

研究経過・**終了**報告書

※ゴシック文字で記入下さい。

研究テーマ	金属架橋されたポリオキソメタレート二次元集積体の物性評価と太陽電池への応用
研究の結果	<ul style="list-style-type: none"> 白金四核錯体の$[Pt_2(piam)_2(NH_3)_4]_2X_4$ ($piam = pivalamidate, X = CF_3SO_3^-, PF_6^-$)と、ケギン型 POM の $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ から、合成条件を精査し、$[[PMo_{12}O_{40}][Pt_4(piam)_4(NH_3)_8]_n(CF_3SO_3)_{6n}$ (1)と$[[PMo_{12}O_{40}][Pt_4(piam)_4(NH_3)_8]_n(PF_6)_{6n}$ (2)を単離できた。 単結晶 X 線構造解析の結果、1 と 2 はともに、$\{PMo_{12}O_{40}\}$を節に$[Pt_4(piam)_4(NH_3)_8]$が架橋し、二次元格子を形成していた。二次元格子同士は、1 では <i>face-to-face</i> で、2 では塞ぐように積層していた。 1 と 2 の拡散反射スペクトルでは、ともに、1.7 eV に強い吸収をもち、濃青色を呈していた。 1 と 2 の IR 測定、XPS 測定、元素分析、磁化率測定の結果、ともに、$-(Mo(+5.92)_{12})-[Pt(+2.25)_4]_2-$の金属酸化数をもった混合原子価状態と考えられ、モリブデン12核上と白金四核上に、1 つずつ不対電子をもつことがわかった。 4 K から常温までの ESR 測定の結果、1 は、二次元格子上をホッピングし、シグナルの線幅をアレニウスプロットして、活性化エネルギーを 0.01 eV と見積もることができた。一方、2 では、$g_1 = 2.40, g_2 = 2.24, g_3 = 2.16$ の三軸異方性のシグナルが観測され、4 K から常温までの全温度領域で変化はみえず、二次元格子の積層の仕方でも不対電子の運動性が異なることを見出した。 酸化チタン基盤上への析出を試みたが、粉体がすぐに析出してしまい、太陽電池測定のためのデバイス化には成功しなかった。しかし、ケギン型 POM の内包イオンを SiO_4^{4-}にした $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$を用いると、ゆっくりと油状に、三次元集積化することを見出した。
研究発表 (実績)	<ol style="list-style-type: none"> (1) Keggin 型モリブデン酸と白金-パラジウム三核錯体からなる一次元状混合原子価集積体の合成と構造、大鹿桃果、高森敦志、植村一広、第 103 春季年会、2023. 3.22-25、東京理科大学 (2) Keggin 型モリブデン酸と白金四核錯体の二次元状混合原子価集積体の合成と構造、伊藤悠真、高森敦志、植村一広、第 103 春季年会、2023. 3.22-25、東京理科大学 (3) Molecular Conductors with Polyoxometalates and Multinuclear Complexes、植村一広、長谷川遥、大鹿桃果、高森敦志、ICPAC Kota Kinabalu 2022、2022. 11.22-27、Malaysia (4) Mixed-valence one-dimensional assemblies consisting of polyoxometalate and multinuclear platinum complexes、植村一広、長谷川遥、大鹿桃果、高森敦志、第 72 回錯体化学討論会、2022. 9.26-28、九州大学 (5) 3 種類の Keggin 型モリブデン酸と白金-パラジウム三核錯体からなる混合原子価集積体の性状、大鹿桃果、高森敦志、植村一広、第 72 回錯体化学討論会、2022. 9.26-28、九州大学 (6) 種々のポリオキソメタレートとアミダート架橋白金四核錯体からなる混合原子価集積体、長谷川遥、高森敦志、植村一広、第 72 回錯体化学討論会、2022. 9.26-28、九州大学 (7) Keggin 型 POM と白金-パラジウム三核錯体の混合原子価集積体の構造と物性、大鹿桃果、高森敦志、植村一広、第 102 春季年会、2022. 3.23-26、オンライン (8) タングステン酸ケギン型 POM と白金四核錯体との混合原子価集積体の構造と物性、長澤樹、高森敦志、植村一広、第 52 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2021. 10.30-31、オンライン (9) タングステン酸ドーソン型 POM と白金四核錯体との混合原子価集積体の合成、長谷川遥、高森敦志、植村一広、第 52 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2021. 10.30-31、オンライン <p style="text-align: right;">他 5 件</p>

提出期限：研究期間終了後、すみやかに助成金の「必要経費使途明細書」「領収書」と合わせて提出下さい。
年度をまたぐ場合は毎年3月末日までに、途中経過をご記入の上、報告願います。