

Basket 型ポリオキシメタレートの構造変形に伴う誘電特性

(宇部高専¹) ○藤林 将¹Dielectric Properties Related to Structural Transformation of Basket-Shaped Polyoxometalate (¹NIT, Ube College) ○Masaru Fujibayashi¹

Recently, our group reported organic-inorganic hybrids basket-shaped polyoxometalate (POM) of $[\text{Na}^+\text{C}(\text{SO}_3)_2(\text{R-PO}_3)_4\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}]^{5-}$ with various organic functional groups, such as phenyl, propyl, *tert*-butyl, and *n*-butyl groups. Especially, *n*-butyl modified basket-shaped POM showed structural phase transition between symmetric and asymmetric POM frameworks. During the phase transition, encapsulated Na^+ ion was shifted to one side of molecular frameworks, and distorted Mo-O molecular frameworks were confirmed. In this work, the effect of DC bias on structural phase transition was investigated to elucidate the details of domain structure in a single crystal.

Keywords : Dielectrics, Polyoxometalate, Phase Transition

分子性金属酸化物であるポリオキシメタレートは、多彩な電子状態や構造拡張性の面から有機無機ハイブリッド化合物における無機ホストとして活用されてきた。近年、我々は Mo18 核からなる Mo-O 骨格表面に 4 つの有機ホスホン酸を修飾した有機無機ハイブリッド Basket 型ポリオキシメタレート $[\text{Na}^+\text{C}(\text{SO}_3)_2(\text{R-PO}_3)_4\text{Mo}^{\text{V}}_4\text{Mo}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{49}]^{5-}$ を報告した^{1,2}。分子骨格内部には、1 つの Na イオンと 2 つの亜硫酸イオンが包接されており、Na イオンは分子中心軸上に位置している。有機分子として *n* ブチルホスホン酸 ($\text{R} = n\text{-Bu}$) を用いたところ、分子骨格の変形を伴う構造相転移現象を示すことを見出した³。低温相では Na イオンが分子中心軸上からずれた非対称構造を形成していた (図 1)。本研究では、外部電場を印加しながら相転移過程を追跡することで、相転移機構におけるドメイン構造の調査、および誘電材料としての開拓を目指した。

同結晶の低温からの昇温過程について、誘電率の周波数-温度依存性評価を実施した。外部電場による影響を評価するため、DC バイアスあり/なしの両条件について評価した。DC バイアスを印加しない場合では相転移過程のみが観測された一方、DC バイアスを印加することで温度に依存した誘電異常が観測され、新たな秩序相の形成が示唆された。

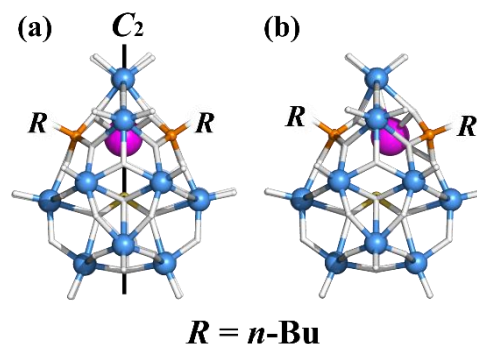


図 1. (a) 240 K、(b) 100 K における Basket 型ポリオキシメタレートの分子構造。

1. I. Nakamura, M. Fujibayashi, R. Tsunashima, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 6524-6530.
2. M. Fujibayashi, R. Tsunashima, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2019**, 92, 918-922.
3. M. Fujibayashi, R. Tsunashima, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 22446-22450.