

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

(岐阜大院自然科技¹・岐阜大院工²・岐阜大工³) ○大鹿 桃果¹・高森 敦志²・植村 一広³

Syntheses and crystal structures of one-dimensional assemblies consisting of Keggin-typed polyoxometalates with different internal ions and platinum-palladium trinuclear complex (¹Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu Univ., ²Graduate School of Engineering, Gifu Univ., ³Faculty of Engineering, Gifu Univ.) ○Momoka Ohshika¹, Atsushi Takamori², Kazuhiro Uemura³

Polyoxometalate (POM) are multinuclear compounds consisting of high valence metals having strong reducing properties. Previously, we have succeeded in obtaining one-dimensional mixed-valence assemblies by mixing Keggin-typed polyoxometalate $\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}^{3-}$ and platinum-palladium trinuclear complex. In this study, we will show the syntheses and crystal structures of similar assemblies consisting of $\{\text{SMo}_{12}\text{O}_{40}\}^{2-}$ or $\{\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}\}^{4-}$, discussing their physical properties.

Keywords : Polyoxometalate; One-dimensional; Mixed-Valence; Multinuclear Complex

ポリオキソメタレート (POM) は、高酸化状態の金属が酸素で連結された球形の多核金属錯体であり、内包イオンの種類、金属種、金属核数によって性質が異なることが知られている。また、多電子還元可能で、混合原子価となり、不対電子が球上を非局在化することが知られている。我々は、同様に混合原子価状態となる白金-パラジウム三核錯体の $[\text{Pt}_2\text{Pd}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_2$ (piam = pivalamidate) と Keggin 型 POM の $\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}^{3-}$ を混合し、一次元状の混合原子価集積体の合成に成功している¹⁾。本研究では、 Mo_{12} 核中の内包イオンを、 PO_4^{3-} から SO_4^{2-} もしくは SiO_4^{4-} に変え、電荷の異なる POM を用いて、同様の集積体を合成検討した。 $(\text{NBu}_4)_2[\text{SMo}_{12}\text{O}_{40}]$ と $[\text{Pt}_2\text{Pd}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_2$ を $\text{MeCN}/\text{Et}_2\text{O}$ 中でゆっくり混合すると、赤褐色結晶が析出した。 $(\text{NMe}_4)_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ と $[\text{Pt}_2\text{Pd}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_2$ を $\text{MeCN}/\text{Et}_2\text{O}$ 中で混合すると、青色結晶 **1** もしくは緑色結晶 **2** が析出した。単結晶 X 線構造解析の結果、**1** は $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ と $[\text{Pt}_2\text{Pd}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4]$ が交互にジグザグと並んだ一次元状の集積体であった (図 1)。 $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ 中の架橋酸素と白金との距離は2.88(1), 2.96(2) Åであった。当日は、各種物性測定の結果を報告する予定である。

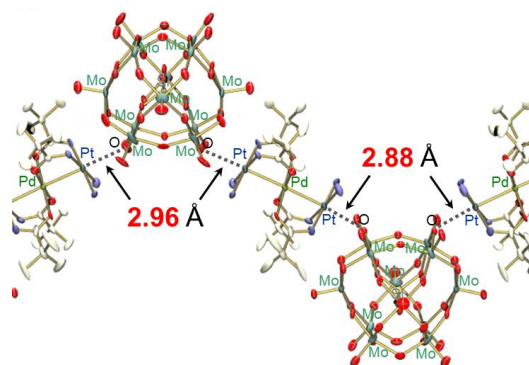


図 1. **1** の一次元構造

1) 第 72 回錯体化学討論会, 2Fc-02