

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

(岐阜大工¹・岐阜大院工²) ○伊藤 悠真¹・高森 敦志²・植村 一広¹

Syntheses and Crystal Structures of Two-dimensional Assemblies Consisting of Keggin-typed Polyoxometalate and Tetranuclear Platinum Complex (¹Faculty of Engineering, Gifu University, ²Graduate School of Engineering, Gifu University) ○Yuma Ito,¹ Atsushi Takamori,² Kazuhiro Uemura¹

Two-dimensional mixed-valence assemblies were successfully obtained by mixing the Keggin-type polyoxometalate and tetranuclear platinum complexes. We will show the two kinds of crystal structures with different stacking motifs, discussing their physical properties such as electrical conductivity and magnetic susceptibility.

Keywords : Polyoxometalate; Two-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。本研究では、ケギン型 POM と白金四核錯体から二次元状の混合原子価集積体を合成したので、その結晶構造と物性を報告する。

既報を参考に、白金四核錯体の $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4]_2\text{X}_4$ ($\text{piam} = \text{pivalamidate}$, $\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$, PF_6^-) を合成した。これと、ケギン型 POM の $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を、 MeOH 中 1:2 で混合すると、 $\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ から紫色の金属光沢を呈する暗緑色単結晶の **1** が、 $\text{X} = \text{PF}_6^-$ から暗緑色単結晶の **2** が析出した。単結晶 X 線構造解析の結果、**1** と **2** はともに、 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ を節に $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4]_2$ が架橋し、二次元格子を形成していた(図 1)。二次元格子同士は、**1** では *face-to-face* で、**2** では塞ぐように積層していた。**1** と **2** ともに、白金四核錯体中の白金間距離は $\{[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4]_2\}^{5+}$ に特徴的で、IR 測定から POM は $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ と考えられる。すなわち、金属酸化数は $\text{Pt}(+2.25)$ と $\text{Mo}(+5.92)$ で混合原子価状態であり、不対電子が存在することがわかった。当日は、その他の各種物性測定の結果も報告する予定である。

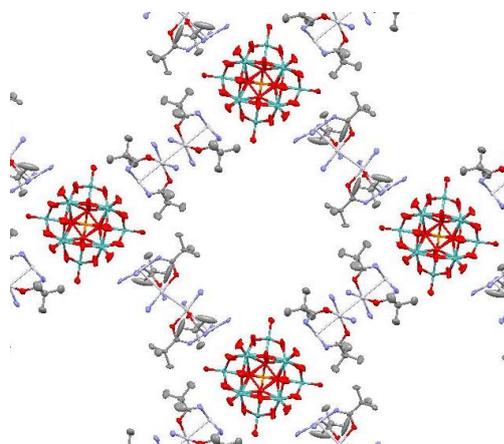


図 1. 2 の二次元格子構造