

## 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

(岐阜大工<sup>1</sup>・岐大院工<sup>2</sup>) ○大鹿 桃果<sup>1</sup>・高森 敦志<sup>2</sup>・植村 一広<sup>1</sup>

Crystal Structures and Properties of Mixed-valent Assemblies Consisting of Keggin-typed Polyoxometalate and Platinum-palladium Trinuclear Complex (<sup>1</sup>*Faculty of Engineering, Gifu University*, <sup>2</sup>*Graduate School of Engineering, Gifu University*) ○Momoka Ohshika,<sup>1</sup> Atsushi Takamori,<sup>2</sup> Kazuhiro Uemura<sup>1</sup>

Polyoxometalate (POM) are multinuclear compounds consisting of high valence metals having strong reducing properties. Platinum-palladium trinuclear complex was mixed with Keggin typed POM to afford one-dimensional assemblies, where each was alternately aligned. The crystal structures and various physical measurements revealed that both compounds have mixed-valence states with delocalized unpaired electrons.

*Keywords* : Polyoxometalate; Multinuclear Complex; Mixed-Valence; Hetero-metal

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、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 POM を集積化し、物性を追跡したので報告する。

ケギン型 POM の  $\text{Na}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  と  $[\text{Pt}_2\text{Pd}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_2$  を MeCN 中で混合すると、緑色単結晶の **1** が析出した。単結晶 X 線構造解析の結果、**1** は  $[\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}\{\text{Pt}_2\text{Pd}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4\}]_n \cdot 2n\text{MeCN}$  であり、 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  と  $[\text{Pt}_2\text{Pd}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4]$  が交互に並んだ一次元状の集積体であった (図 1)。 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  中の架橋酸素と白金との距離は 3.399(7) Å であった。組成を考慮すると、各分子の電荷は  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  と  $[\text{Pt}_2\text{Pd}(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_4]^{3+}$  である、形式的な金属酸化数は Mo(+6) と  $\text{Pt}_2\text{Pd}(+7)$  となり、三核錯体の金属上に不対電子が存在するはずである。**1** の ESR 測定から、常温では三核錯体  $d^2$  スピン由来のシグナルが、低温では Mo  $d_{xy}$  スピン由来のシグナルが観測された。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。

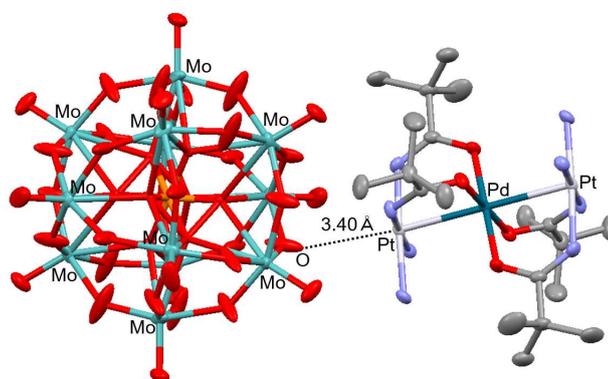


図 1. **1** の構造.