

二次元格子状混合原子価ポリオキソメタレート集積体の結晶構造相転移と導電物性

(岐阜大工¹・岐阜大院自然科技²) ○植村 一広¹・伊藤 悠真²

Crystal structural transformation and electrical conductivity of two-dimensional polyoxometalate assemblies with mixed valency (¹*Faculty of Engineering, Gifu University*, ²*Graduate School of Natural Science and Technology, Gifu University*) ○Kazuhiro Uemura,¹ Yuma Ito²

Two-dimensional polyoxometalate assemblies with mixed valency, consisting of Keggin-type molybdate and tetranuclear platinum complexes, show crystal structural transformation around 150 K, where each complex is displaced in the lattice planes, as confirmed by single-crystal X-ray analysis. Based on ESR and conductivity measurements, the behavior of unpaired electrons associated with this transformation will be discussed.

Keywords : Polyoxometalate; Two-dimensional; Mixed-valence; Multinuclear complex

ポリオキソメタレート (POM) は高原子価の金属イオンが酸素原子で連結した球形の多核金属錯体で、金属種、核数、内包イオンを変えて、様々な種類が報告されている。我々は、POM の HOMO に相当する架橋酸素 p 軌道と、白金の d_{z^2} 軌道を電子的に相互作用させて集積化し、その導電物性を追跡してきた。例えば、Keggin 型 POM の $\{\text{PMo}_{12}\}^{3-}$ と白金四核錯体の $\{\text{Pt}_4\}^{4+}$ を混合して得られる $-\{\text{PMo}(+5.83)_{12}\}-\{\text{Pt}(+2.25)_4\}-$ は、常温で $1.0 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ の導電率をもつことを明らかにしている。¹⁾ 本発表では、 $\{\text{PMo}_{12}\}$ と $\{\text{Pt}_4\}$ が 1:2 で含まれた二次元状混合原子価集積体の結晶構造、電荷分布、温度に応じた相転移を報告する。

$\{\text{PMo}_{12}\}^{3-}$ として $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と、白金四核錯体の $[\text{Pt}_4(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_8]\text{X}_4$ ($\text{piam} = \text{pivalamidate}$, $\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{PF}_6^-$) を、 MeOH 中 1:2 で混合したところ、 $\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ で濃青色結晶の **1** と **2-ht** を、 $\text{X} = \text{PF}_6^-$ で暗緑色単結晶 **3** を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、**1** は $-\{\text{PMo}_{12}\}-\{\text{Pt}_4\}-$ と並んだ一次元鎖中の POM に、白金複核錯体の $\{\text{Pt}(+2)_2\}$ が 2 つ隣接した集積構造を形成していた。一方、**2-ht** と **3** はともに、 $\{\text{PMo}_{12}\}$ を節に $\{\text{Pt}_4\}$ が架橋し、二次元格子を形成していた (図 1a)。**2-ht** は、低温になると、 $\{\text{PMo}_{12}\}$ と $\{\text{Pt}_4\}$ が格子面内でずれて **2-lt** になることがわかり (図 1b)、この相転移に伴う不対電子の挙動について考察する。

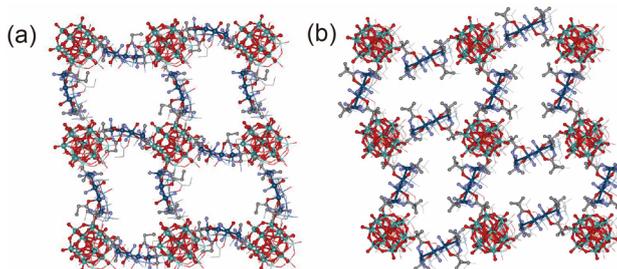


図 1. (a) **2-ht** と (b) **2-lt** の二次元格子状構造。

1) K. Uemura, M. Oshika, H. Hasegawa, A. Takamori, M Sato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, *63*, e202407743.