

ポリオキソメタレートと白金多核錯体による混合原子価三次元集積体の合成と電子物性開拓

岐阜大学 工学部化学・生命工学科

植村 一広

1. はじめに

ポリオキソメタレート (POM) とは、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る。例えば、 $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ($=\{\text{PMo}_{12}\}$) は、12 個の+6 価のモリブデンが酸素で連結した球形分子で、一電子還元で混合原子価となり、不対電子が球上を非局在化する。POM を固体中で上手に集積化すれば、高い電荷輸送能をもつ材料となりうる。しかし、POM 同士の相互作用は弱く、固体中で孤立した分子として振る舞い、電気は流れにくい。そのような中、我々は、POM を一次元状多核金属錯体で繋げた集積体を合成し、その導電物性を追跡している。POM の LUMO は金属 d_{xy} 軌道 (図 1 中央)、HOMO は架橋酸素 p 軌道 (図 1 中央) で、還元電子は両軌道を遷移・電荷移動し、原子価が揺動される。一方、一次元状多核金属錯体の、アミダートで架橋された一次元状の白金四核錯体 ($=\{\text{Pt}_4\}$) は一電子酸化すると、不対電子が 4 つの白金 d_{z^2} 軌道を非局在化する。双方の HOMO である、POM の架橋酸素 p 軌道と、白金ブルーの白金 d_{z^2} 軌道を、電子的に相互作用させ、固体中で配列させることで、混合原子価集積体を得ることができ (図 1)、 $\{\text{PMo}_{12}\}$ と $\{\text{Pt}_4\}$ が繰り返し並んだ一次元集積体は、

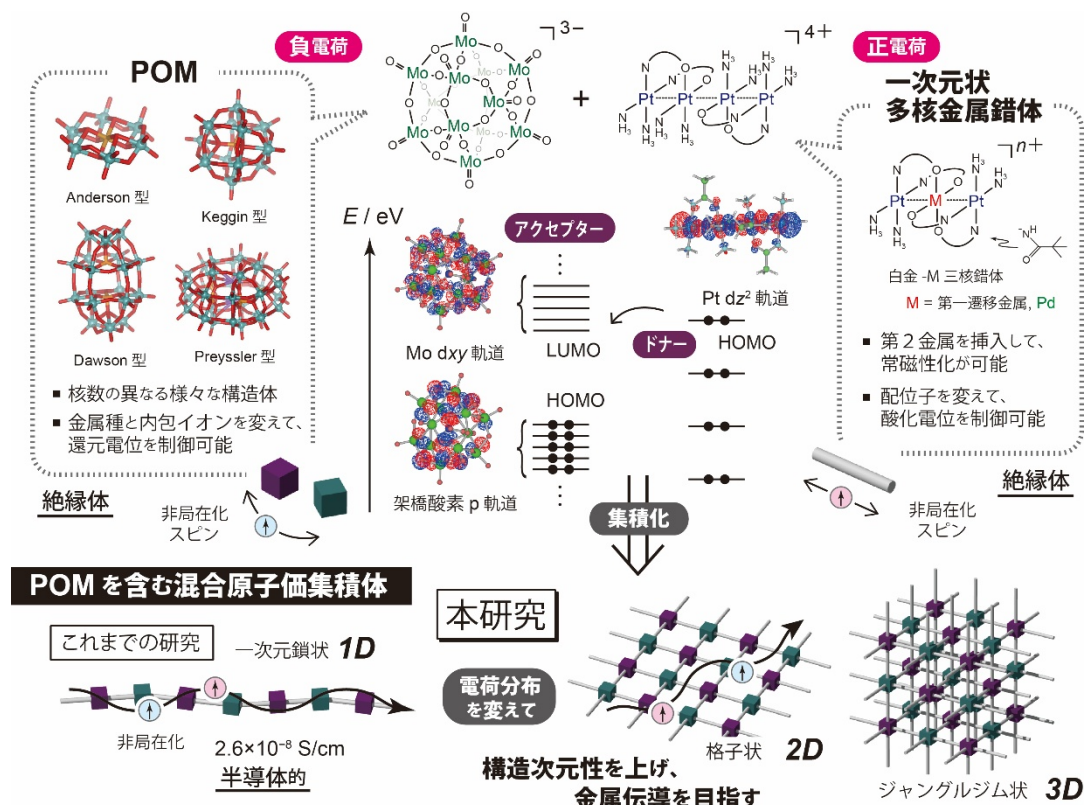


図 1. 本研究で扱う混合原子価ポリオキソメタレート集積体

$-\{\text{PMo}(\text{+}5.83)_{12}\}-\{\text{Pt}(\text{+}2.25)_4\}-$ の酸化状態をもち、ペレットでの常温導電率は $1.0 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ で半導体的に電気が流れることを見出した¹⁾。さらに、合成に汎用性があり、Dawson 型 POM の $\{\text{P}_2\text{Mo}_{18}\}^{6-}$ および白金-パラジウム三核錯体の $\{\text{Pt}_2\text{Pd}\}^{2+}$ を用いて、 $-\{\text{PMo}(\text{+}6)_{12}\}-\{\text{Pt}_2\text{Pd}(\text{+}2.33)\}-$: $7.0 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ 、 $-\{\text{P}_2\text{Mo}(\text{+}6)_{18}\}-\{\text{Pt}(\text{+}2.25)_4\}-$: $3.0 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ の酸化状態と導電率をもつ混合原子価集積体も得られている¹⁾。

本研究では、これまで得られている混合原子価集積体の構造次元性を上げ、伝導パスの多次元化を実現し、その電子物性を追跡することを目的とした。POM は多数の架橋酸素 p 軌道をもち、ネットワーク構造の多点の節となりえ、一次元状多核金属錯体が 1 等量で一次元、2 等量で二次元、3 等量で三次元集積体となりえるはずで、バンド幅を（電荷移動積分）を増加が見込める。予備的な合成検討で、 $\{\text{PMo}_{12}\}$ の酸化状態が変わると、二次元集積体が見られることがわかっており、POM と一次元状多核金属錯体の電荷バランスを整え、構造次元性を向上し、部分的に酸化還元された混合原子価集積体で金属伝導の達成を目指した。

2. 混合原子価三次元集積体の合成

メタノール中、 $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ と、アニオンに CF_3SO_3^- をもつ $[\text{Pt}_4(\text{pam})_4(\text{NH}_3)_8](\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ を混合し、細いガラス管中でゆっくり蒸発すると、図 2a に示すように、ブロック、プレート、ロッド等、様々な形態の単結晶が生成した。また、メタノール中、アニオンに PF_6^- をもつ

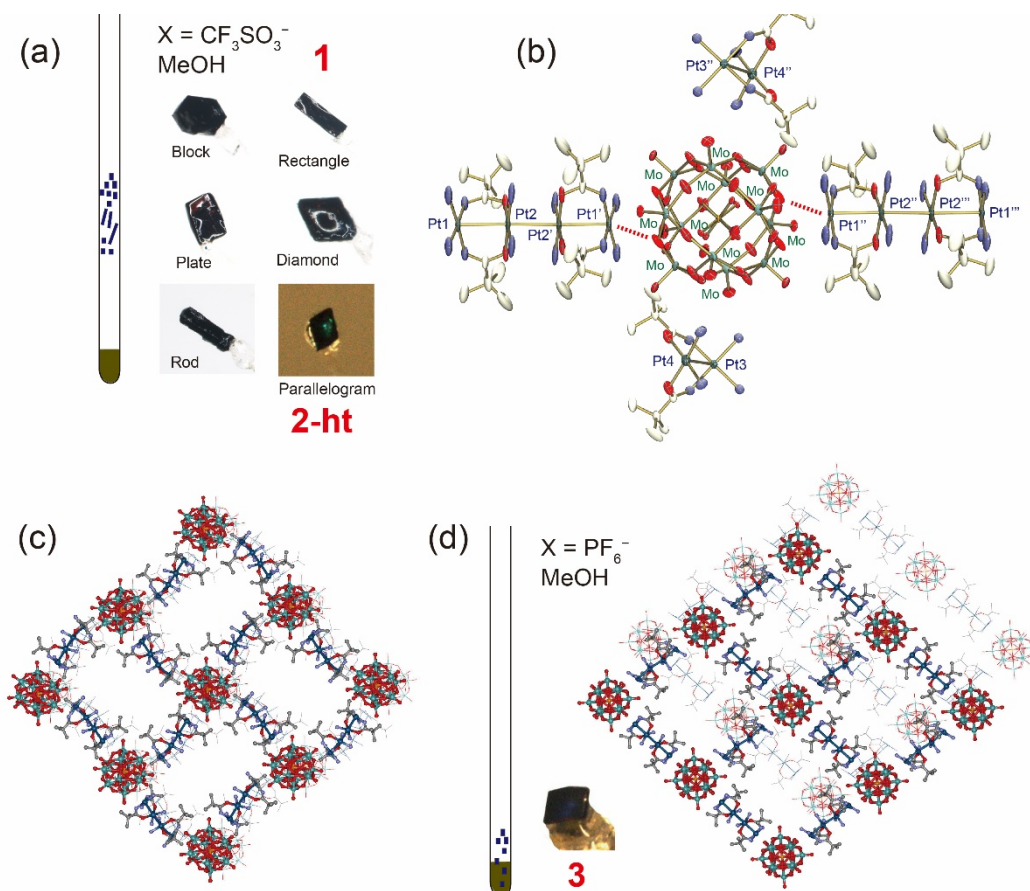


図 2. 得られた 1、2-ht、3 の単結晶の写真および(b) 1、(c) 2-ht、(d) 3 の結晶構造

[Pt₄(piam)₄(NH₃)₈](PF₆)₄ と混合し濃縮すると、1 種類の濃青色単結晶が析出した。これら単結晶を、1 つずつ単結晶 X 線構造解析したところ、

$$[\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}\{\text{Pt}_4(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_8\}\{\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4\}_2]_n(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{5n} \quad (1)$$
、

$$[\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}\{\text{Pt}_4(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_8\}_2]_n(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{6n} \text{ (2-ht)}, [\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}\{\text{Pt}_4(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_8\}_2]_n(\text{PF}_6)_{4n} \text{ (3)}$$
と 3 つに大別できることがわかった。様々な結晶形態がある **1** は、{PMo₁₂} と {Pt₄} が 1:1 で並び、その一次元鎖間に白金複核錯体が 2 つ挿入した構造を形成していた (図 2b)。白金間距離は 2.7858(8) Å、2.8649(11) Å と、白金の平均酸化数が 2.25 価に特徴的で、白金四核錯体の電荷は +5 であった。挿入した複核錯体の白金酸化数は 2 価で、複核錯体の電荷は +2 となるので、組成から {PMo₁₂} は一電子還元し、- {PMo(+5.92)₁₂} - {Pt(+2.25)₄} - の酸化状態をとることがわかった。また、**2-ht** と **3** は図 2c と 2d に示すように、{PMo₁₂} と {Pt₄} が 1:2 で格子構造を形成し、**2-ht** は - {PMo(+5.92)₁₂} - {Pt(+2.25)₄}₂ -、**3** は - {PMo(+5.75)₁₂} - {Pt(+2.25)₄}₂ - の酸化状態をもつことがわかった。

続いて、SiO₄⁴⁻ を内包した (NMe₄)₄[SiMo₁₂O₄₀] と [Pt₄(piam)₄(NH₃)₈](CF₃CO₂)₄ をアセトニトリル中で混合し、ゆっくり蒸発すると、構造解析に適した緑色結晶の $[\{\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}\}\{\text{Pt}_4(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_8\}_4]_n(\text{CF}_3\text{CO}_2)_{8n}$ (**4**) を得ることができた。**4** は、{SiMo₁₂O₄₀} と {Pt₄(piam)₄(NH₃)₈} が 1:4 の組成で構成されており、三次元的な構造を形成していた (図 3)。
{SiMo₁₂O₄₀} の架橋酸素と白金は 3.3 Å の距離で近接しており、構造内には組成あたり 8 個の CF₃CO₂⁻ が含まれ、白金間距離は 2.748(2) Å、2.841(1) Å と、白金の平均酸化数は 2.25 価と考えられる。組成を考慮すると、{SiMo₁₂O₄₀} の電荷は -12 で、八電子還元していると考えられる。

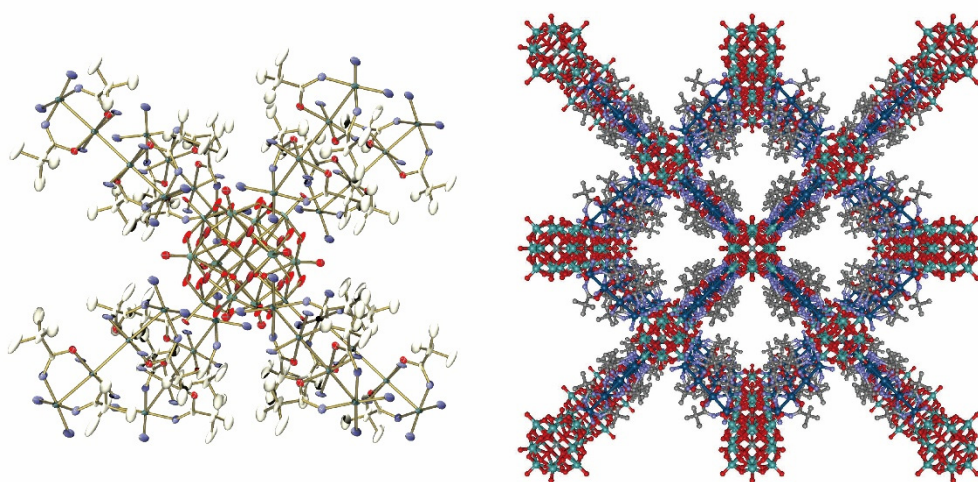


図 3. 三次元構造を有する **4** の結晶構造

次に、H₃[PW₁₂O₄₀]·nH₂O と [Pt₂(piam)₂(NH₃)₄]X₂ (X = PF₆⁻、ClO₄⁻、NO₃⁻、CF₃CO₂⁻、CF₃SO₃⁻) の集積化の検討をした。H₃[PW₁₂O₄₀]·nH₂O の 1 mM 溶液と [Pt₂(piam)₂(NH₃)₄](PF₆)₂ の 2 mM 溶液を、バイアル瓶内で混合し、室温でゆっくり蒸発させた。溶媒には MeOH、EtOH、Me₂CO、MeCN、THF を用いた。また、それぞれの溶液へ、40 当量の NaX を加え、同様にゆっくり蒸発させた。その結果を、表 1 に示す。その結果、溶媒 MeOH、アニオン ClO₄⁻ の条件で赤色金属光沢のある青色結晶の $[\{\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\}\{\text{Pt}_4(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_8\}]_n(\text{ClO}_4)_{2n} \cdot 3n\text{MeOH} \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (**5**) と $[\{\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\}\{\text{Pt}_4(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_8\}_2]_n(\text{ClO}_4)_{6n}$ (**6**) が析出した。

表 1. $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と $[\text{Pt}_2(\text{piam})_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$ を混合した結果.

	PF_6^-	ClO_4^-	NO_3^-	CF_3CO_2^-	CF_3SO_3^-
MeOH	青色結晶	青色結晶 5 , 6	青色結晶	-	緑色結晶
EtOH	白色結晶	水色沈殿	白色沈殿	-	青色結晶
MeCN	白色結晶	白色結晶	白色結晶	黄色結晶	白色結晶
Me_2CO	水色結晶	緑色結晶	青色結晶	-	-
THF	紺色沈殿	紺色沈殿	紺色沈殿	灰色沈殿	青色沈殿

5 の単結晶 X 線構造解析の結果、**5** は、 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ と $[\text{Pt}_4(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_8]$ が交互に繰り返し並んだ一次元構造をしていた。白金間距離は $\text{Pt1-Pt2} = 2.807(1) \text{ \AA}$ 、 $\text{Pt2-Pt3} = 2.884(1) \text{ \AA}$ 、 $\text{Pt3-Pt4} = 2.784(1) \text{ \AA}$ で、 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ の架橋酸素と末端白金との距離は $3.801 \text{ \AA}$ であった。 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ の酸素原子と、白金に配位したアンモニアもしくはアミダート窒素で水素結合を形成していた。また、 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ と白金錯体は交互に並ぶようにパッキングしており、白金錯体周りには 2 つの ClO_4^- と MeOH がみられた。一方、**6** の単結晶 X 線構造解析の結果を図 4 に示す。**6** は、 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ を節に $[\text{Pt}_4(\text{piam})_4(\text{NH}_3)_8]$ が連結した二次元シート状の集積体であった。末端白金と $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ の酸素との距離は $3.415 \text{ \AA}$ で、 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ の酸素原子と、白金に配位したアンモニアもしくはアミダート窒素で水素結合を形成していた。白金四核錯体と $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ は 2:1 の割合で格子状に配置しており、約 $13 \times 13 \text{ \AA}^2$ のキャビティができていた。キャビティにはディスオーダーした ClO_4^- が内包されていると考えられる。シート同士は $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ の酸素原子間距離 $2.9 \text{ \AA}$ で少しずれた位置で配列していた。

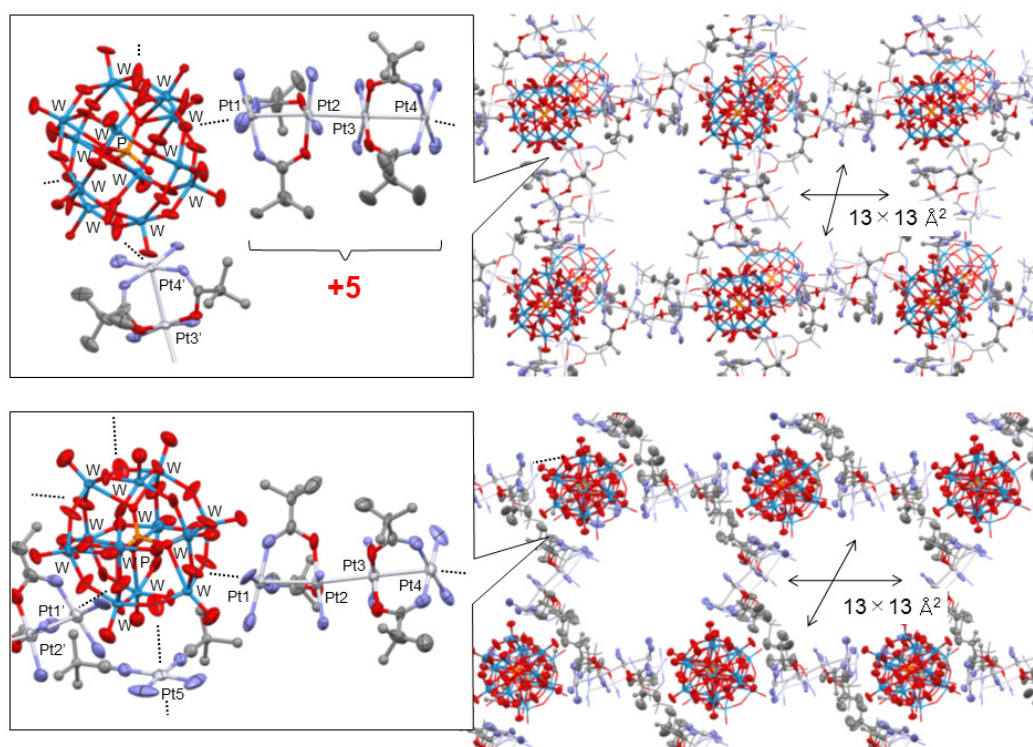


図 4. **6** (上) と **7** (下) の結晶構造

次に、**6** の単結晶の大量合成および、そこへ別の金属錯体の挿入を検討した。まず、**6** を得るために、 $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (129.6 mg) の 1 mM MeOH 溶液 10 ml と、 $[\text{Pt}_2(\text{pam})_2(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ (85.4 mg, 2 mM)、 NaClO_4 (220.4 mg, 40 mM) の MeOH 溶液 45 ml をバイアル瓶中で混合し、30 分間攪拌した後、1.5 ml ずつ内径 8 mm、全長 20 cm の直管に移し、室温で 3 週間かけて蒸発させて **6** を収量 38.9 mg で得た (収率 28%)。元素分析の結果、C, 7.74 ; H, 2.08 ; N, 5.42 で、 $\text{C}_{40}\text{H}_{128}\text{Cl}_7\text{N}_{24}\text{O}_{76}\text{PPt}_8\text{W}_{12}$ で計算した C, 7.03 ; H, 2.11 ; N, 3.90 とよく一致した。また、同条件で、白金単核錯体の *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{tBuCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ を 1 mM で混合したところ、赤色光沢のある緑色結晶の $\{[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\{\text{Pt}_4(\text{pam})_4(\text{NH}_3)_8\}_2\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{tBuCN})_2\}_n(\text{ClO}_4)_{8n}(\textbf{7})$ が析出した。

7 の単結晶 X 線構造解析の結果 (図 4)、**6** と同様に、 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ を節に $[\text{Pt}_4(\text{pam})_4(\text{NH}_3)_8]$ が連結した二次元シート状の集積体を形成していた。末端白金と $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 上の架橋酸素との距離は 3.468 Å であった。白金四核錯体と $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ は約 $12 \times 12 \text{ Å}^2$ の菱形のキャビティを形成していた。**6** では二次元シート同士がずれあって積層していたが、**7** では白金単核錯体が $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ の上下に配置し、シート間を連結して三次元化していた。 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ と白金単核錯体上の白金との距離は 3.801 Å であった。シート間での $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 同士の距離は、**6** より若干遠くなっており、その間を平面白金錯体がスペーサーとして存在していた。また、シートがずれなく約 3 Å の間隔で積層することで一次元のチャンネルができており、ディスオーダーした ClO_4^- が内包されていると考えられる。

次に、**7** を得るために、 $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (129.6 mg) の 1 mM MeOH 溶液 10 ml と、 $[\text{Pt}_2(\text{pam})_2(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ (85.4 mg, 2 mM)、 NaClO_4 (220.4 mg, 40 mM) の MeOH 溶液 30 ml をバイアル瓶中で混合し、*cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{tBuCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ (53.5 mg) の 2 mM MeOH 溶液 5 ml を加え、30 分間攪拌した後、1.5 ml ずつ内径 8 mm、全長 20 cm の直管に移し、室温で 3 週間かけて蒸発させて、**7** を収量 20.1 mg で得た (収率 13%)。元素分析の結果、C, 8.87 ; H, 2.26 ; N, 5.79 で、 $\text{C}_{50}\text{H}_{152}\text{Cl}_9\text{N}_{28}\text{O}_{84}\text{PPt}_9\text{W}_{12}$ で計算した C, 8.29 ; H, 2.46 ; N, 4.93 とよく一致した。

3. 混合原子価二次元および三次元集積体の物性評価

2-ht の単結晶を低温へ冷やしていくと、X 線のブラッグ反射が変わり結晶構造相転移を示し、**2-lt** となった。123 K での構造解析の結果、**2-lt** は架橋した白金四核錯体がずれ、**2-ht** では白金が $\{\text{PMo}_{12}\}$ の架橋酸素と接触していたが、ターミナル酸素へと移動し、全体として歪んだ二次元構造へと変化した。**2-lt** 中の白金間距離は 2.8187(15) Å、2.8973(13) Å と、**2-ht** と比べ若干長くなり、 $\{\text{Pt}_4\}$ の電荷分布の変化が期待され、温度に依存した電荷移動が考えられる。

そこで、**2-ht** と **2-lt** の構造座標をもとに、 $\{\text{Pt}_4\}-\{\text{PMo}_{12}\}-\{\text{Pt}_4\}$ のモデルで、スピン多重度を **2-ht** は 4、**2-lt** は 2 で、DFT 計算した結果、 $\{\text{Pt}_4\}-\{\text{PMo}_{12}\}-\{\text{Pt}_4\}$ のマリケン電荷は +4.94、-3.88、+4.94 となり、それぞれに 1 つずつ不対電子がある結果となった。一方、**2-lt** では、片方の $\{\text{Pt}_4\}$ にのみ不対電子があり、 $\{\text{PMo}_{12}\}$ 上にあった不対電子が $\{\text{Pt}_4\}$ へと移動する結果となった。すなわち、両間に電子的な相互作用があることが示された。**1** と **2-ht** は合成の段階で混在し、結晶形態も似通っているので、現在のところ単離できていない。**3** のみ、ペレット二端子法で伝導度を測定したところ、常温での導電率が $4.8 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ で、先行の一次元集積体とよりも電気が流れやすくなることがわかった。また、抵抗率の温度依存性は小さく、極低温で若干上昇するのみで、**3** は金属的なバンドをもつと考えている。

次に、**6** と **7** の物性評価をした。**6** の組成は $[\{\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\}\{\text{Pt}_4(\text{pam})_4(\text{NH}_3)_8\}_2]_n(\text{ClO}_4)_{6n}$ で、**2-h** の組成 $[\{\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\}\{\text{Pt}_4(\text{pam})_4(\text{NH}_3)_8\}_2]_n(\text{CF}_3\text{SO}_3)_{6n}$ および単結晶 X 線構造解析の格子定数は類似しており、**6** は $-\{\text{PW}(+5.92)_{12}\}-\{\text{Pt}(+2.25)_4\}_2-$ の酸化状態をもつと考えられる。一方、**7** の組成は $[\{\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\}\{\text{Pt}_4(\text{pam})_4(\text{NH}_3)_8\}_2\{\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{tBuCN})_2\}]_n(\text{ClO}_4)_{8n}$ であり、電荷バランスを考慮すると、 $-\{\text{PW}(+5.92)_{12}\}-[\{\text{Pt}(+2.25)_4\}_2 + \text{Pt}(+2)]-$ の酸化状態をもつと考えられる。

6 と **7** の ESR 測定の結果、ともに、**6**: $g_{\perp} = 2.34$ 、 $g_{\parallel} = 1.99$ 、 $A_{\perp} = 200 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 、 $A_{\parallel} = 160 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 、**7**: $g_{\perp} = 2.37$ 、 $g_{\parallel} = 1.99$ 、 $A_{\perp} = 150 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ 、 $A_{\parallel} = 160 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ の軸対称シグナルを示し、白金四核錯体上に非局在化する $\text{d}z^2$ スピンと考えられる。**7** の ESR シグナルには、 $g = 3.01$ に、 W dxy スピンに相当するブロードなシグナルも観測された。常温ではシャープ、低温ではブロードになる傾向がみられ、運動性があることが示唆された。

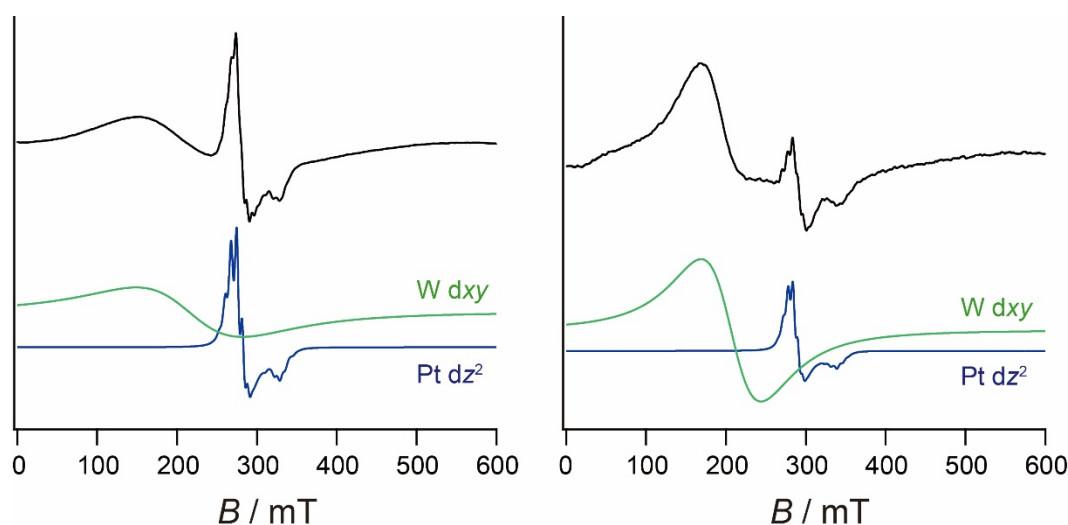


図 5. **7** の 77 K (上) と常温 (下) での ESR 測定とシミュレーション結果

2-h、**3**、**6**、**7** の拡散反射スペクトルの結果、いずれも 1.8 eV と 2.5 eV 付近に大きな吸収がみられた。さらに **3** では、1.0 eV 付近にブロードな吸収がみられた。**2-h**、**6**、**7** 中の POM の平均酸化数は+5.92、**3** 中は+5.75 であり、より還元するとバンド構造が金属的になっているためと考えている。

4. まとめ

本研究では、ケギン型 POM の $\{\text{PMo}_{12}\}$ と白金四核錯体の $\{\text{Pt}_4\}$ の一次元集積体を起点に、1:2 で含まれた二次元集積体の **2-h** および **3** を得ることができた。 $\{\text{PMo}_{12}\}$ をより負電荷を帯びた $\{\text{SiMo}_{12}\}$ に変えて、三次元集積体の **4** を、 $\{\text{PW}_{12}\}$ に変えて、二次元集積体の **6** および三次元集積体の **7** を得ることに成功した。**3** は金属的なバンド構造を形成してと考えられ、POM と一次元状多核金属錯体の電荷バランスを整え、構造次元性を変えることで、分子性の多核金属錯体でバンド構造を制御できる導電性物質を実現できることを意味している。今後、**4**、**6**、**7** のスピンダイナミクスと導電物性を明らかにし、多くの派生物質を合成しライブラリを構築し、さらに電子物性を開拓していく予定である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) K. Uemura, M. Oshika, H. Hasegawa, A. Takamori, and M. Sato, “Enhanced Electrical Conductivity of Polyoxometalates by Bridging with Mixed-valent Multinuclear Platinum Complexes,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 63, p. e202407743, 2024.