

Au₁₁ クラスターの配位子脱離平衡

(茨城大・理) 坂本瑛美子・糸井彩香・泉岡明

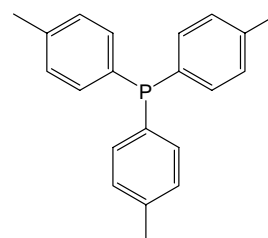
【序】金クラスターの構造や電子的性質について最近数多くの報告がなされてきた。なかでも、メタ位にトリフルオロメチルが置換した TPP が吸着した Au₁₁ クラスタ (*m*-CF₃TPPAu₁₁Cl₃) は X 線結晶構造解析も行われ、その電子状態の考察も行われている。一方、無置換の TPP が吸着した Au₁₁ クラスタは文献によって TPP₈Au₁₁Cl₃¹⁾ や TPP₇Au₁₁Cl₃²⁾ として記述されている。我々はこれまで TPP が吸着した Au₁₁ クラスタの組成を明らかにする目的で、精製を行う過程でこの 2 つの組成をとり得るということを見出した。今回、TPP₇Au₁₁Cl₃ は TPP₈Au₁₁Cl₃ からの配位子脱離平衡生成物であり、TPP₇Au₁₁Cl₃ に TPP を添加することにより、安定な TPP₈Au₁₁Cl₃ に戻ることを明らかにした。

【実験】TPP₈Au₁₁Cl₃ は文献¹⁾に従って調製した。これを THF 中で攪拌することで生成物 A 及び B を得た。MeTPP を配位子とした Au₁₁ クラスタは TPP₈Au₁₁Cl₃ の合成法を参考にして調製した。NMR スペクトルは重クロロホルム溶媒、吸収スペクトルは塩化メチレン溶媒を用いて測定した。

【結果と考察】原料を THF 中で攪拌すると各種溶媒に難溶性生成物 A が得られた。生成物 A はクロロホルムや塩化メチレンにわずかに溶解、NMR を測定すると図 2 のように原料の TPP₈Au₁₁Cl₃ とは異なるシグナルが観測され、TPP₈Au₁₁Cl₃ と異なるクラスター (生成物 B) に変化したことがわかった。

得られた生成物 B の UV-vis スペクトルを図 3 に示す。TPP₈Au₁₁Cl₃ とは吸収が見られず、このことから生成物 B が原料とは異なるクラスターであることがわかった。生成物 B の UV-vis スペクトルは TPP₈Au₁₁Cl₃ とは吸収極大位置が異なり、(*m*-CF₃TPP)₇Au₁₁Cl₃ のものと非常によく類似していた。また、生成物 B の CHCl₃ 溶液に過剰の TPP を添加した時、数時間以内にすべて TPP₈Au₁₁Cl₃ のスペクトルへと変化した。これらのことから生成物 B は TPP₇Au₁₁Cl₃ であることがわかった。

一方、生成物 A は元素分析より TPP₇Au₁₁Cl₃ の計算値とほぼ一致した。このことから、TPP₈Au₁₁Cl₃ に THF を作用させることによって得られた生成物 A は TPP₈Au₁₁Cl₃ から TPP が 1 分子脱離した



MeTPP

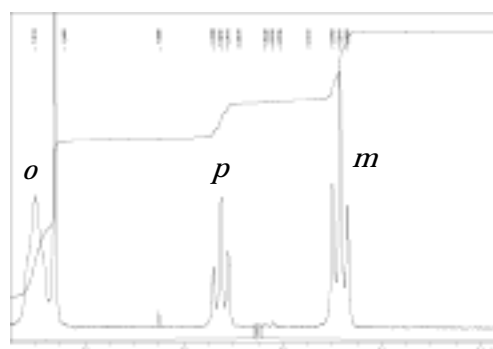


図 1. TPP₈Au₁₁Cl₃ の NMR スペクトル

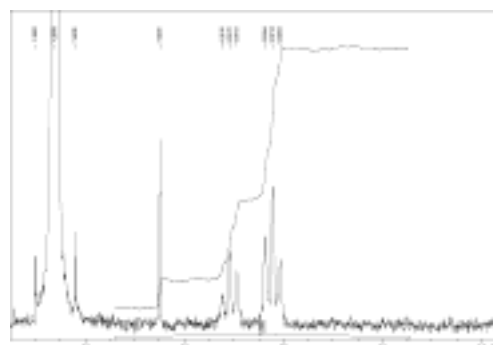


図 2. 生成物 B の NMR スペクトル

