

Au₁₀ と金属塩の反応

(茨城大・理^[1]、北海道大・触媒化学研究センター^[2]、(株)リガク・アプリケーション・ソフトウェア開発部^[3]) ○大沼沙織^[1]、幕内悦予^[1]、角山寛規^[2]、佃達哉^[2]、佐々木明登^[3]、泉岡明^[1]

【序】最近、サブナノメートルクラスの高金クラスターの構造や反応についての報告が数多くなされている。今回我々は、トリフェニルホスフィン(TPP)を配位子とした Au₁₁ クラスターの調製時に、比較的安定な Au₁₀ クラスターが存在することを ¹H-NMR スペクトルや ESI-Mass 測定によって確認した。また、単離した Au₁₀ クラスターと金属塩を反応させることによって、Au₁₁ や AgAu₁₀ が生成することを報告する。

【実験】Au₁₀ クラスターは、塩化メチレン-メタノール混合溶媒中で TPPAuCl を 1 当量の水素化ホウ素ナトリウムで還元することにより得た。溶媒を留去し、アセトン中で 1 時間静置後、得られた沈殿を塩化メチレン-ヘキサン混合溶媒で洗浄した。得られた生成物の組成は、塩化メチレン溶媒を用いて ESI-Mass 測定により帰属した。

【結果と考察】生成物の ESI-Mass 測定により、4100(m/z)に強度の大きいポジティブイオンピークが観測された(図 1)。解析の結果、このシグナルは [TPP₈Au₁₀Cl]⁺(4101.4)の組成をもつクラス

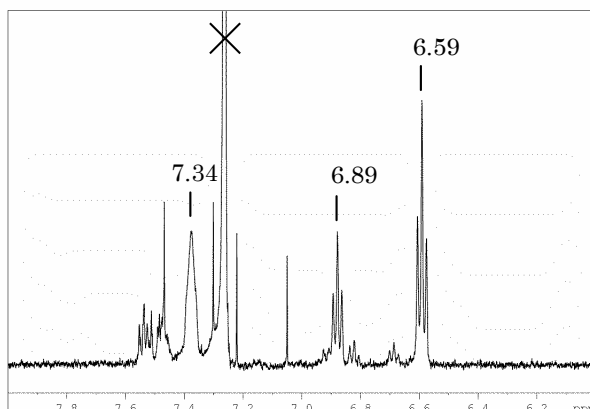
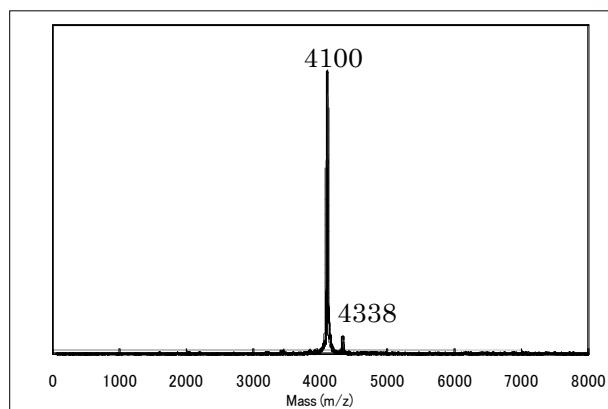


図 1 Au₁₀ クラスターの ESI-Mass スペクトル 図 2 Au₁₀ クラスターの ¹H-NMR スペクトル

ターによるものと帰属された。さらに、4338(m/z)に強度の小さなポジティブイオンピークが観測され、この組成は[TPP₈Au₁₁Cl₂]⁺(4333.3)であると同定した。生成物の ¹H-NMR スペクトルはほぼ 1 種類のクラスターに由来するシグナルを示した(図 2)。δ = 6.59、6.89、7.34ppm の吸収は、それぞれ *m*-位、*p*-位、*o*-位のフェニル水素と帰属した。7.5ppm 付近の一連のシグナルは原料の TPPAuCl によるものである。

還元反応の粗生成物をクロロホルム中で室温 20 時間攪拌すると Au₁₀ の減少に伴って TPPAuCl と Au₁₁ に変化することが NMR スペクトルを追跡することにより明らかになった。Au₁₁ クラスターはマスマスペクトルが 4338(m/z)にポジティブイオンピークを示したことにより確認した。また、この試料のネガティブイオンピークは 268(m/z)に観測され、その組成は[AuCl₂]⁻(266.9m/z)であると帰属された。これより、生成した Au₁₁ クラスターの組成は[TPP₈Au₁₁Cl₂]⁺[AuCl₂]⁻と同

定できた。

一方、この Au₁₀ クラスターの塩化メチレン溶液に Et₄NAuCl₂ を添加すると TPPAuCl をほとんど副成せず短時間でほぼすべての Au₁₀ が Au₁₁ クラスターに変化した。反応後の ¹H-NMR スペクトル(δ = 6.68、6.93、7.30ppm)を図 3 に示した。このことから Au₁₀ クラスターは[AuCl₂]⁻と反応し、AuCl がクラスター内に組み込まれることによって安定な Au₁₁ クラスターが生成したと考えられる。

この方法を利用し、AgAu₁₀ クラスターの調製を試みた。Au₁₀ クラスターの塩化メチレン溶液に 1 当量の TPPAgNO₃ を添加したところ、反応生成物の ¹H-NMR は、Au₁₁ クラスターの化学シフトとわずかに異なるスペクトル(δ = 6.70、6.93、7.28ppm)が観測された。AgAu₁₀、Au₁₁、Au₁₀ クラスターの UV-vis 吸収スペクトルを図 4 に示す。これらのクラスターは、それぞれ 413、414、421nm に吸収極大をもつことが

わかった。AgAu₁₀ の NMR や吸収スペクトルが Au₁₁ クラスターのスペクトルに類似していることから AgAu₁₀ の構造は Au₁₁ の 1 つの金原子が銀原子に置き換わった構造をしているものと考えられる。最近、バイメタルクラスターとして PdAu₂₄ クラスターが Pd 塩と Au 塩の混合物を還元することにより単離されている。¹⁾

一方、今回の我々の実験結果は Au₁₀ クラスターと異種金属塩(MX)との反応により選択的に MAu₁₀ クラスターを得る一般的方法論となり得る事を示唆しており、バイメタルクラスターの新たな調製法として提示したい。他の金属塩との反応についても報告する予定である。

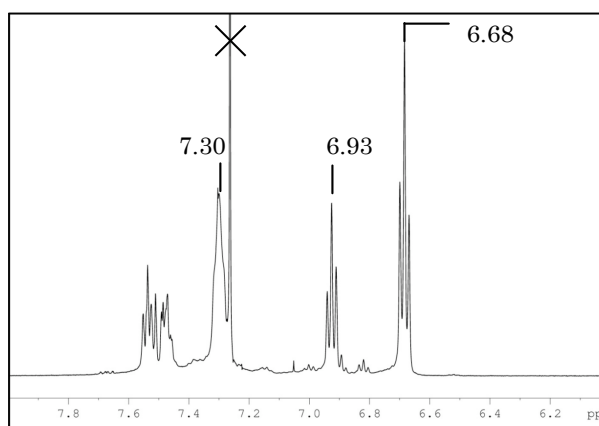


図 3 Au₁₀ クラスターから Au₁₁ クラスターへの変化後の ¹H-NMR スペクトル

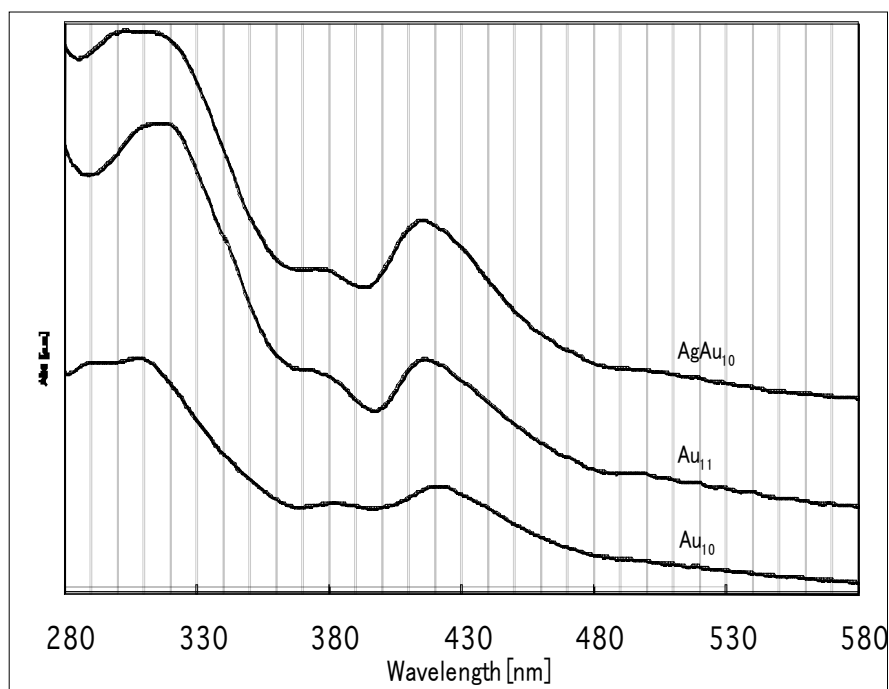


図 4 生成物の UV-vis 吸収スペクトル (solv. CH₂Cl₂)

1) Y. Negishi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 6219