

PdAu<sub>10</sub> クラスタと銅塩および銀塩の反応(茨城大院・理<sup>1</sup>、茨城大・理<sup>2</sup>) ○菅野綾香<sup>1</sup>、泉岡明<sup>2</sup>Reaction of PdAu<sub>10</sub> cluster with Cu salts and Ag salts

(Ibaraki Univ.) Ayaka Sugano, Akira Izuoka

【序】金クラスターの研究と並んでバイメタルクラスターに関する研究が行われており、異種金属の導入可能数やその電子構造について興味もたれている。本研究では金錯体とパラジウム錯体を同時還元することで得られる PdAu<sub>10</sub> クラスタ ([Pd(H)Au<sub>10</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>)<sup>1)</sup> を出発物質とし、銀塩および銅塩の付加反応について検討した。PdAu<sub>10</sub> クラスタと銀塩との反応では PdAg<sub>2</sub>Au<sub>8</sub> クラスタ ([Pd(H)Ag<sub>2</sub>Au<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>) の生成が確認され、出発物質と生成したクラスターの電子状態の違いについて検討した。

【実験】 AuPPh<sub>3</sub>Cl と PdCl<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>(Py:pyridine) を塩化メチレン中で水素化ホウ素ナトリウムを用いて還元し PdAu<sub>10</sub> クラスタを調製した。精製した PdAu<sub>10</sub> クラスタを塩化メチレンに溶解させ遮光下で AgPPh<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> を添加した。反応終了後、系内に TEAC (tetraethylammonium chloride) を加えた。生成物を洗浄、再結晶し <sup>1</sup>H-NMR 測定、ESI-MS 測定等を行った。

【結果と考察】 PdAu<sub>10</sub> クラスタと AgPPh<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> の反応生成物の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを図 1 に示した。PdAu<sub>10</sub> クラスタの Ph 基に由来するシグナルの化学シフトは δ = 7.32(*o*-位)、6.93(*m*-位)、6.68(*p*-位) ppm であり、反応後のクラスターにおいては δ = 7.27、6.94、6.71 ppm と化学シフトの変化はわずかであったため、原料と生成物とでは磁気的環境はほとんど変わらないものと考えられる。

また、この生成物の ESI-MS 測定結果を図 2 に示した。m/z = 4067.1 にピークが観測され、[Pd(H)Ag<sub>2</sub>Au<sub>8</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (m/z = 4067.1) であると帰属した。さらに、[Pd(H)Ag<sub>1</sub>Au<sub>9</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (m/z = 4157.2) に由来すると考えられるピークが m/z = 4156.9 に観測された。以上の結果から PdAu<sub>10</sub> クラスタと AgPPh<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> の反応では、サイズアップ反応ではなく結果として置換

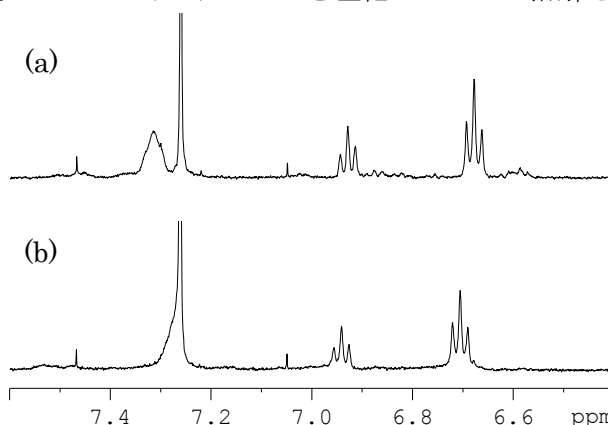
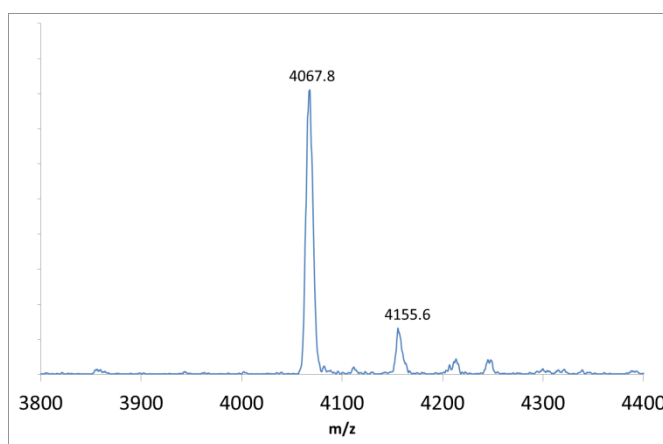
図 1 原料(a)および生成物(b)の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル

図 2 生成物の ESI-Mass スペクトル

反応が起き原料と同金属数の PdAg<sub>2</sub>Au<sub>8</sub> クラスタが生成するということが明らかとなった。

バイメタルクラスター[Ag<sub>2</sub>Au<sub>9</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>(Ag<sub>2</sub>Au<sub>9</sub> クラスタ)は <sup>1</sup>H-NMR スペクトル上でモノメタルクラスター[Au<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>(Au<sub>11</sub> クラスタ)に比べ Ph 基の *o*位は高磁場シフトし、*m*位及び *p*位は低磁場シフトすることが明らかとなっている。今回調製した PdAg<sub>2</sub>Au<sub>8</sub> クラスタも PdAu<sub>10</sub> クラスタに対して同様の変化をしていることから、クラスタへの銀導入による共通の化学シフトの変化の存在が示唆される。

今回調製した PdAg<sub>2</sub>Au<sub>8</sub> クラスタと PdAu<sub>10</sub> クラスタ、Ag<sub>2</sub>Au<sub>9</sub> クラスタおよび Au<sub>11</sub> クラスタの UV-vis 吸収スペクトルを図 3 に示す。

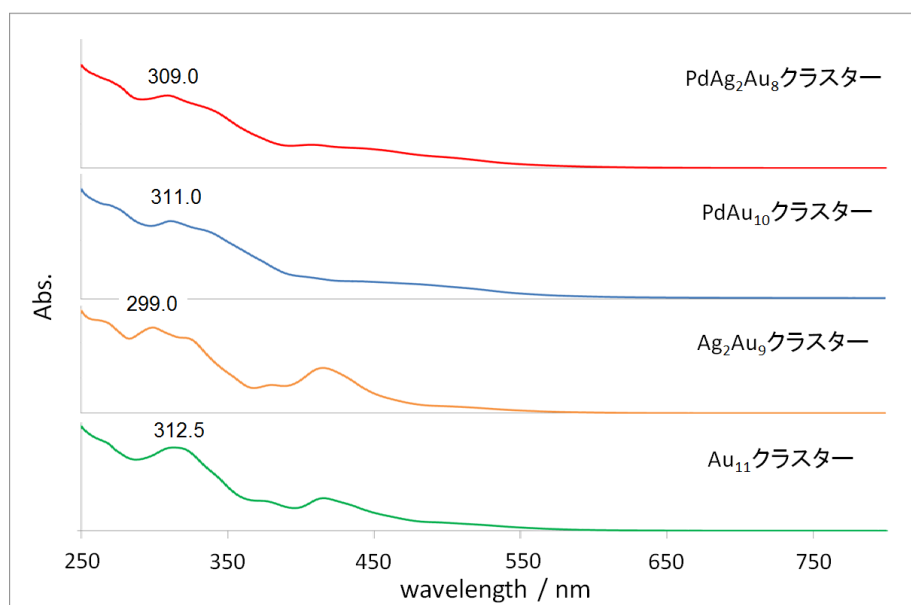


図 3 各クラスタの UV-vis 吸収スペクトル

Au<sub>11</sub> クラスタでは吸収極大が 312.5 nm に観測され、PdAu<sub>10</sub> クラスタでは 311.0 nm、PdAg<sub>2</sub>Au<sub>8</sub> クラスタにおいては 309.0 nm とほぼ同様の領域に吸収極大が観測された。スペクトルの形状から PdAg<sub>2</sub>Au<sub>8</sub> クラスタも Au<sub>11</sub> クラスタと類似した電子状態であると考えられる。

Au<sub>11</sub> クラスタと PdAu<sub>10</sub> クラスタのスペクトルを比較すると、300 nm 付近の吸収が分裂し、さらに 420 nm 付近の吸収強度に変化がみられる。一方で、Au<sub>11</sub> クラスタと Ag<sub>2</sub>Au<sub>9</sub> クラスタを比較した場合にはスペクトルに大きな変化が見られなかった。同様に、PdAu<sub>10</sub> クラスタと 2 つの Au を Ag に置換した PdAg<sub>2</sub>Au<sub>8</sub> クラスタでは UV-vis 吸収スペクトルに大きな変化は見られなかった。これらの結果から Au クラスタへの Pd の導入では大きく吸収スペクトルが変化するのに対し、Ag の導入に対して電子構造に大きな変化は生じないということが明らかとなった。

また、PdAu<sub>10</sub> クラスタと銅錯体との反応によって得られた Cu<sub>2</sub>PdAu<sub>8</sub> クラスタについても報告を行う予定である。