

PdAu<sub>10</sub> クラスターの反応性(茨城大院・理<sup>1</sup>、茨城大・理<sup>2</sup>)○川村綾<sup>1</sup>、泉岡明<sup>2</sup>Reactivity of PdAu<sub>10</sub> cluster

(Ibaraki Univ.) Kawamura Ryo, Izuoka Akira

【序】近年金クラスターに異種金属を導入したバイメタルクラスターにおいて異種金属がクラスターに及ぼす立体的・電子的影響に興味を持たれ研究がされている。Pt が導入された Pt / Au バイメタルクラスターでは水素分子の吸脱着によってクラスターの電子数の可逆的变化<sup>1)</sup>、Pd が導入されたバイメタルクラスターは溶液中での安定性の増加<sup>2,3)</sup>が報告されている。今回我々は [Pd(H)Au<sub>10</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> を原料として Pd(H)Au<sub>10</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> を調製し、配位子交換反応や金錯体の付加・脱離反応を行い、反応性を検討した。

【実験】Pd(H)Au<sub>10</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> は THF 中で [Pd(H)Au<sub>10</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> に 1 当量の Et<sub>4</sub>NAuCl<sub>2</sub> を反応させることで赤褐色の沈殿として得た。得られた Pd(H)Au<sub>10</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> を塩化メチレン中で懸濁させ、PPh<sub>3</sub> や AuPPh<sub>3</sub>PF<sub>6</sub> と反応させた。

## 【結果と考察】

ESI-MS より文献の方法を参考に調製した [Pd(H)Au<sub>10</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> の生成を確認した。図 1 に [Pd(H)Au<sub>10</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> と Et<sub>4</sub>NAuCl<sub>2</sub> との反応で得られた Pd(H)Au<sub>10</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを示す。Pd(H)Au<sub>10</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> (*o*:7.45、*m*:6.82、*p*:6.91 ppm) は Au<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> (*o*:7.47、*m*:6.82、*p*:6.91 ppm) と化学シフトが類似しており、原料の [Pd(H)Au<sub>10</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 由来のシグナルは消失した。Au<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> は [Au<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[AuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> を THF 中で反応させると生成することが確認されており、Pd が導入された場合でも類似した反応が起き、中性の Pd(H)Au<sub>10</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> が生成したと考えられる。Au<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> と反応性を比較するために Pd(H)Au<sub>10</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> に対して AuPPh<sub>3</sub><sup>+</sup> の付加反応<sup>4)</sup>を行った。得られた生成物の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを図 2、ESI-MS

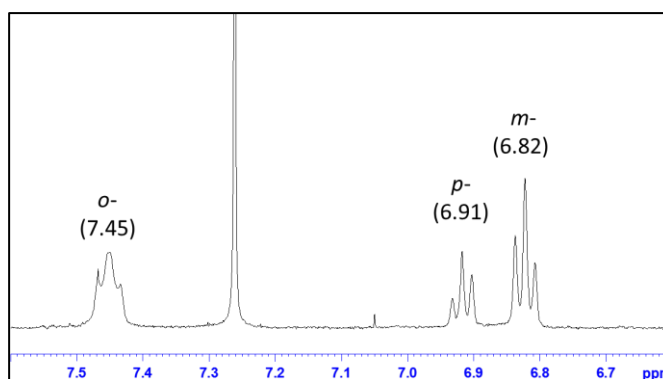


図 1. Pd(H)Au<sub>10</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル (solv:CDCl<sub>3</sub>)

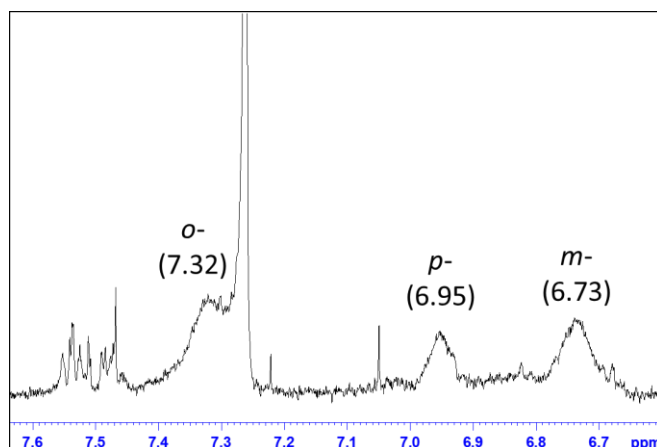


図 2. Pd(H)Au<sub>10</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub> と AuPPh<sub>3</sub><sup>+</sup> の生成物の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル (solv:CDCl<sub>3</sub>)

を図3に示す。生成物( $\sigma$ :7.32,  $m$ :6.73,  $p$ :6.95 ppm)はブロードニングしたシグナルを与え、化学シフトは  $[\text{Au}_{12}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_3]^+$  ( $\sigma$ :7.32,  $m$ :6.73,  $p$ :6.95 ppm) と類似していた。  $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^+$  と  $[\text{Au}_{12}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_3]^+$  を内部標準として共存させ、測定した生成物の ESI-MS 測定結果から生成物は水素原子が取り込まれている組成の  $[\text{Pd}(\text{H})\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_3]^+$  ( $m/z = 4476.1$ ) と帰属した。このことから  $\text{Pd}(\text{H})\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$  は、  $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$  と同様に  $\text{AuPPh}_3^+$  の付加反応が起こり  $[\text{Pd}(\text{H})\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_3]^+$  が生成していると考えられる。  $\text{Pd}(\text{H})\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$  の反応性を  $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$  と比較するために  $\text{PPh}_3$  と反応させた。  $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$  の場合は  $\text{Cl}$  と  $\text{PPh}_3$  が配位子交換することで得られる  $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^+$  や、引き続き  $\text{AuCl}$  が脱離した  $[\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}]^+$  が生成することが確認されている。  $\text{Pd}(\text{H})\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$  に  $\text{PPh}_3$  を1当量反応させると配位子交換によって  $[\text{Pd}(\text{H})\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^+$  が得られた。2当量以上反応させた場合は図4に示したように  $[\text{Pd}(\text{H})\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^+$  ( $m/z = 4244.4$ ) やさらに  $\text{H}^+$  と  $\text{AuCl}$  が脱離した  $[\text{PdAu}_9(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}]^{2+}$  ( $m/z = 2005.1$ ) が ESI-MS で確認できた。

以上のことから、本研究によって  $\text{Pd}(\text{H})\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$  は  $\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$  と同様な配位子交換反応や段階的なクラスターコアの拡張反応によって  $[\text{Pd}(\text{H})\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_3]^+$  や  $[\text{PdAu}_{10}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^+$  が生成することを確認した。また、今回得られた  $[\text{Pd}(\text{H})\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_3]^+$  や  $[\text{PdAu}_9(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}]^{2+}$  をサイズアップおよびサイズダウンさせることで生成する  $\text{PdAu}_{12}$  クラスタや  $\text{PdAu}_8$  クラスタについても報告する予定である。

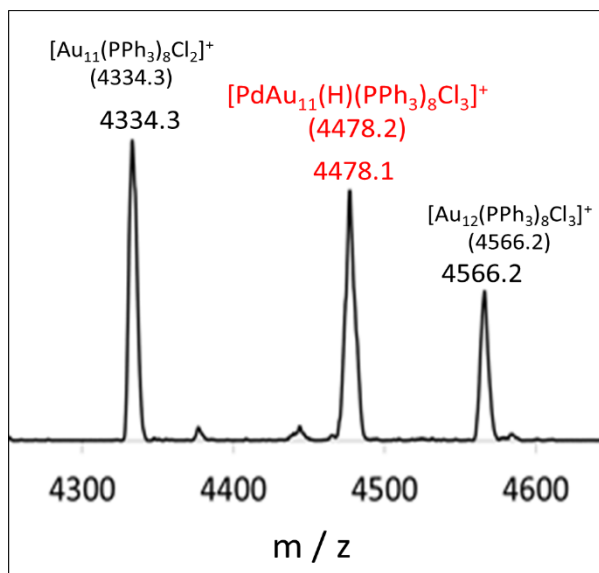


図3.  $\text{Pd}(\text{H})\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$  と  $\text{AuPPh}_3^+$  の生成物の ESI-MS (solv:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ( $\text{Au}_{11}^+$  および  $\text{Au}_{12}^+$  は内部標準)

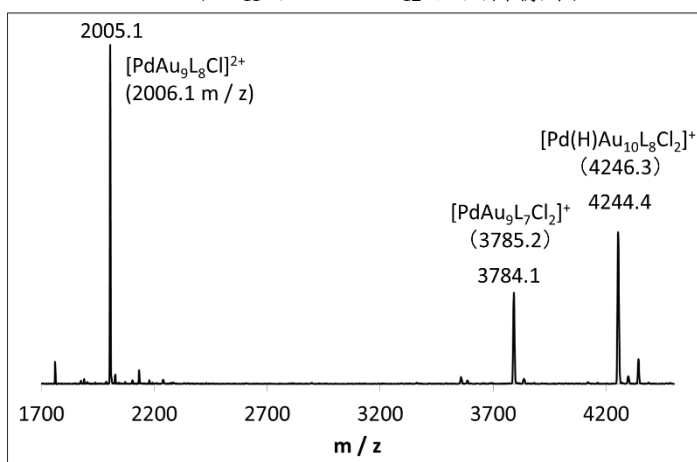


図4.  $\text{Pd}(\text{H})\text{Au}_{10}(\text{PPh}_3)_7\text{Cl}_3$  と  $\text{PPh}_3$  (2当量) の生成物の ESI-MS (solv:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

(1) T.G.M.M.Kappen, J.J.Bour, *Inorg. Chem.*, 1993, 32, 1074-1075

(2) Wataru Kurashige, Yuichi Negishi, *J. Clust. Sci.*, 2012, 23, 365-374

(3) Yuichi Negishi, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 6219

(4) 櫻井麻紀, 分子科学討論会(2012)