

3P063

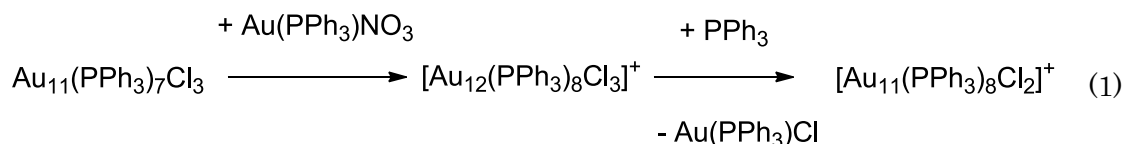
ホスフィンが Cu に配位した CuAu₁₀ クラスターの調製
(茨城大院・理¹、茨城大・理²) 高木和哉¹、泉岡明²

Preparation of CuAu₁₀ cluster which copper site protected by phosphine
(Ibaraki Univ.) Kazuya Takaki, Akira Izuoka

【序】近年、金クラスターの構造や反応性について様々な報告がなされており、^{1,2}金クラスターの配位子の違いによりどのように立体的、電子的性質が変化するか興味もたれている。また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の研究も盛んに行われている。³当研究室では Au₁₀ クラスターを塩化メチレン中で Et₄NCuCl₂ と反応させることにより CuCl が付加した CuAu₁₀ クラスターを調製している。今回我々は PPh₃ が Cu に配位した CuAu₁₀ クラスターの構造異性体の調製を目的とし、別ルートでの CuAu₁₀ クラスターの調製法を検討した。

【実験】Au₁₁(PPh₃)₇Cl₃ の塩化メチレン懸濁溶液に 0.8 当量の Cu(PPh₃)₂BH₄⁴ を加えて攪拌した。粗生成物を塩化メチレン-ヘキサンで洗浄し、生成物を得た。生成物の ¹H-NMR、³¹P-NMR、UV-vis 吸収スペクトル、ESI-MS を測定した。DFT 計算は B3LYP/6-31*(H,P)・LANL2DZ(Au,Cu) の条件で行った。

【結果と考察】当研究室では中性の Au₁₁ クラスターを Au₁₂ クラスターにサイズアップし、Au₁₂ クラスターからカチオンの Au₁₁ クラスターにサイズダウンする反応を確立している。



この反応を応用し、Au₁₁(PPh₃)₇Cl₃ と Cu(PPh₃)₂BH₄ を反応させた。反応生成物の ESI-MS を図 1 に ¹H-NMR 測定結果を図 2 に示した。

ESI-MS 測定から m/z = 4200.8 に [CuAu₁₀(PPh₃)₈Cl₂]⁺(m/z = 4202.3) のシグナルを観測した。また、弱いピークとして現れた m/z = 4068.3 と m/z = 4334.0 のピークはそれぞれ [Cu₂Au₉(PPh₃)₈Cl₂]⁺(m/z = 4068.2) と [Au₁₁(PPh₃)₈Cl₂]⁺(m/z = 4335.3) であると帰属した。

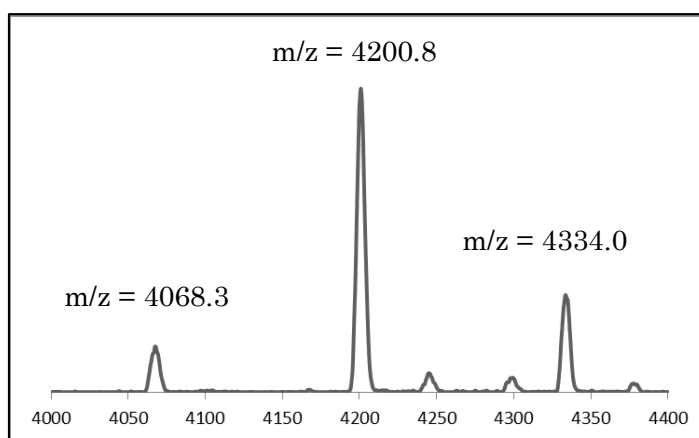
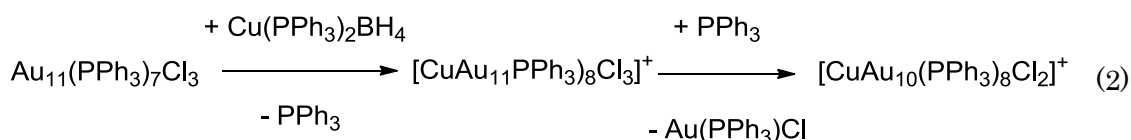


図 1 粗生成物の ESI-MS 測定結果
solvent CH₂Cl₂



$^1\text{H-NMR}$ の測定結果から生成物の化学シフトは $\delta = 6.66, 6.92, 7.30$ ppmであり、これらは CuCl が組み込まれた CuAu_{10} クラスターの化学シフトと一致した。これらの結果より、この反応において、反応スキーム(2)に示しているように CuAu_{11}^+ クラスターを経て最終的に CuAu_{10}^+ クラスターが生成したのと考えている。 Au_{11}^+ クラスターと CuAu_{10}^+ クラスターの $^1\text{H-NMR}$ において対応するピークの化学シフトにほとんど差がない。このことから $^1\text{H-NMR}$ では Cu に PPh_3 が配位子した場合と Cl が配位した場合にピークに変化が生じない可能性があるため $^{31}\text{P-NMR}$ を測定した。反応生成物は CuCl で付加させて調製した CuAu_{10} クラスターと同じ化学シフトにシグナルを観測した。このことはスキーム(2)において得られた生成物は Cu に Cl が配位した CuAu_{10} クラスターであることを示している。このことから、 CuAu_{11} クラスターまたは CuAu_{10} クラスターが生成した段階で速やかに PPh_3 と Cl が交換していると考えられる。またモデルクラスターの DFT 計算は PH_3 の配位したクラスターよりも Cl の配位したクラスターの方が 16.77kJ/mol 安定であるという結果となった。この結果からも Cu に PPh_3 が配位したクラスターよりも Cl が配位したクラスターが安定に生成しやすいことを支持している。

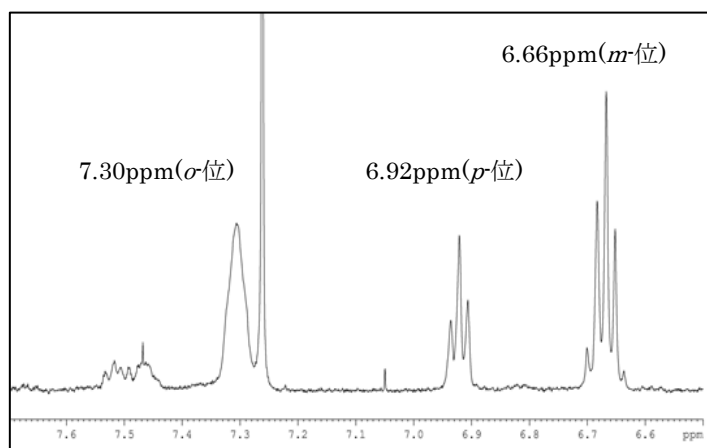


図2 粗生成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定結果

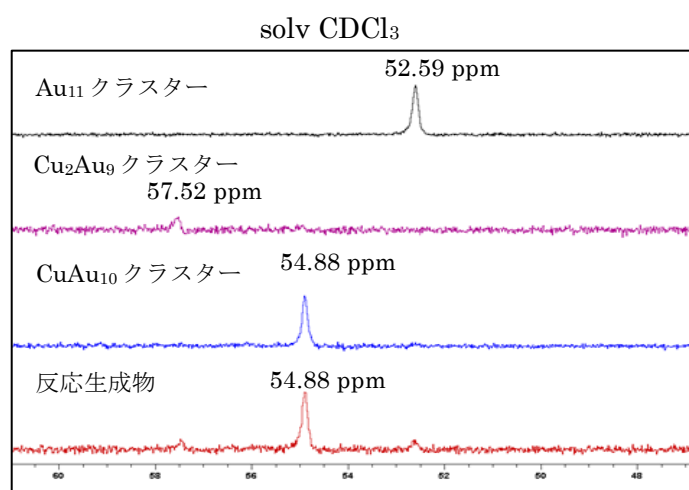


図3 各クラスターの $^{31}\text{P-NMR}$ スペクトル測定結果

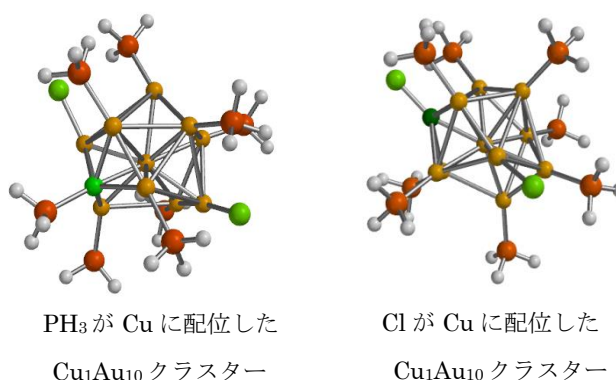


図4 各クラスターの DFT 計算結果
(B3LYP/6-31*(H,P) · LANL2DZ(Au,Cu))

- 1) Martin Schulz-Dobrick, Martin Jasen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2007, 633, 2326
- 2) Robin H.A. Ras *et al. J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, 585
- 3) Yuichi N, *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 6219-6225
- 4) Tetrahedron Letters No.11pp975-978