

2E10

Pd1 原子置換によるホスフィン保護 Au₉ クラスターの 異性化の抑制とその起源

(東大院理¹, 京大 ESICB², JST CREST³) ○山添誠司^{1,2,3}, 松尾 翔太¹, 村松 悟¹,
高野 慎二郎¹, 佃達哉^{1,2}

Inhibition of isomerization of phosphine-protected Au₉ cluster by Pd single atom substitution and its origin

(Sch. of Sci., The Univ. of Tokyo¹, ESICB, Kyoto University², JST CREST³)

○Seiji Yamazoe^{1,2,3}, Shota Matsuo¹, Satoru Muramatsu¹, Shinjiro Takano¹,
Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【序】特定の化学組成の配位子保護金属クラスターが示す特異な安定性は、その金属コアが希ガス様の閉殻電子配置を持つことで説明されている[1]。最近我々は、チオレート保護金クラスターには結合の堅さに階層性があり、剛直な Au-S 結合とバルクの金よりも堅い Au-Au 結合が連結した Au-SR 環状構造が部分構造として含まれることを見いだした [2]。この結果は、電子構造だけでなく、結合の堅さが配位子保護金属クラスターの幾何構造の安定性に重要な役割を果たしていることを示している。一方、金属原子どうしの結合の堅さが、クラスターの相転移や異性化などの動的な過程にどのような効果を及ぼすかについては実験的に明らかにされていない。ホスフィン保護金クラスター Au₉(PPh₃)₈³⁺ はクラウン構造 (Au₉-C, Fig. 1a) とバタフライ構造 (Au₉-B, Fig. 1a) の間で異性化を起こすことが知られている[3]が、その中心の金原子をパラジウム原子に置き換えた PdAu₈(PPh₃)₈²⁺ はクラウン構造 (PdAu₈-C, Fig. 1b) を保持することを見出した。本研究では、X 線吸収微細構造 (XAFS) によりこれらホスフィン保護金属クラスターの金属間結合の堅さを評価し、Pd 1 原子置換が金クラスターの金属間結合の堅さや構造異性化に及ぼす効果を調べた。

【実験】ホスフィン保護金属クラスター [Au₉(PPh₃)₈](NO₃)₃, Au₉(PPh₃)₈(PMo₁₂O₄₀), [PdAu₈(PPh₃)₈]Cl₂ を既報[3, 4]に従って合成し、その幾何構造を紫外可視近赤外吸収分光(UV-Vis-NIR)法, 粉末 X 線回折 (XRD)法, 単結晶 X 線回折(SC-XRD)法によって評価した。次に SPring-8 BL01B1 において試料の温度を 10–300 K の範囲で変えながら Au L₃ 殻及び Pd K 殻 XAFS スペクトルを透過法および蛍光法によって測定した。実験結果は REX2000 Ver. 2.5.9 (Rigaku)を用いて解析し、得られたデバイワラー (DW) 因子の温度依存性から、これら金属クラスターの金属-金属結合の堅さを評価した。

【結果と考察】 [Au₉(PPh₃)₈](NO₃)₃ 粉末をジクロロメタンに分散することで、金コアが Au₉-B から Au₉-C に異性化することを拡散反射及び透過 UV-Vis-NIR 法によって確認した。また、この分散液に対アニオン PMo₁₂O₄₀³⁻ を加えると Au₉-C 構造を保ったまま Au₉(PPh₃)₈(PMo₁₂O₄₀) が析出する

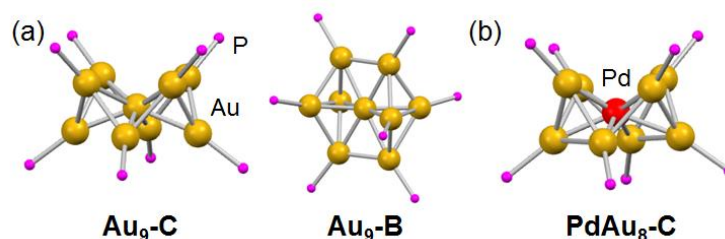


Fig.1 単結晶構造解析によって決定された (a) Au₉-C, (b) Au₉-B, (c) PdAu₈-C の幾何構造。

ことを、拡散反射 UV-Vis-NIR 法および XRD 法によって確認した[3]. これに対して, $[\text{PdAu}_8(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ をジクロロメタンに分散してもクラウン構造を維持することが報告されている[5]. また, Cl^- の存在下で $\text{PdAu}_8\text{-C}$ の分散液を蒸発乾固[4]しても異性化は起こらず, $\text{PdAu}_8\text{-C}$ のみが得られた.

次に, Fig. 1 のコア構造をもつ 3 種類の粉末試料に対して Au L_3 殻および Pd K 殻 XAFS 測定を行った. Fig. 2 には例として 10 K で測定した $\text{Au}_9\text{-B}$ の Au L_3 殻 FT-EXAFS を示す. 1.9 Å および 2.5 Å 付近に, それぞれ Au-P および Au-Au 結合に由来するピークが観察された. カーブフィッティング解析を行った結果, 長さの異なる 2 種類の Au-Au 結合 (2.697±5 および 2.830±8 Å) が含まれることがわかった. $\text{Au}_9\text{-B}$ の単結晶構造解析により, 中心の Au と表面の Au の結合 (動径方向の結合) が短く (平均結合長: 2.70 Å), 表面の Au 同士の結合 (表面方向の結合) が長い (平均結合長: 2.84 Å) ことが知られている. 従って, カーブフィッティングで得られた 2 種類の Au-Au 結合がそれぞれの結合に相当すると考えるのが妥当である. FT-EXAFS に見られる Au-Au 結合のピーク強度は測定温度が高くなるにつれて減少するが, これは 2 つの Au-Au 結合の熱振動 (DW 因子) が増加することによる. Fig. 3 には $\text{Au}_9\text{-B}$ の長さの異なる 2 種類の Au-Au 結合の DW 因子の温度依存性を示す. 結合の振動を独立な調和振動子で仮定して, 結合の堅さの指標となるアインシュタイン温度 (θ_E) を求めた. Fig. 3 より $\text{Au}_9\text{-B}$ の場合, 短い Au-Au 結合の θ_E は 157±12 K, 長い Au-Au 結合のそれは 121±15 K であり (Table 1), 短い動径方向の結合はバルクの金の Au-Au 結合 ($\theta_E=135$ K) よりも堅かった. 同様の解析を $\text{Au}_9\text{-C}$ や $\text{PdAu}_8\text{-C}$ についても行い, $\text{Au}_9\text{-B}$ と同様に動径方向の短い Au-Au(Pd)結合と表面方向の長い Au-Au 結合の θ_E を求めた (Table 1). Pd K 殻 EXAFS 解析により求めた $\text{PdAu}_8\text{-C}$ の Pd-Au 結合の θ_E は, Au L_3 殻から求めた結果と一致した (Table 1). 得られた θ_E の比較から, $\text{Au}_9\text{-B}$ 及び $\text{Au}_9\text{-C}$ ではバルクの金よりも柔らかい表面方向の Au-Au 結合が存在するが, $\text{PdAu}_8\text{-C}$ では Pd-Au 結合だけでなく表面方向の Au-Au 結合まで堅くなることが明らかになった. この結果は, Pd を 1 原子置換することで金属原子間結合が硬くなり, 熱振動の振幅が減少することが異性化の抑制につながっていることを表している.

【参考文献】 [1] Tsukuda, T, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, 85, 151. [2] Yamazoe, S. *et al.*, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 10414. [3] Konishi, K. *et al.*, *Struct. Bond* **2014**, 161, 49. [4] Matsuo, S. *et al.*, *ChemElectroChem*, in press. [5] Ito, L. N. *et al.*, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2026.

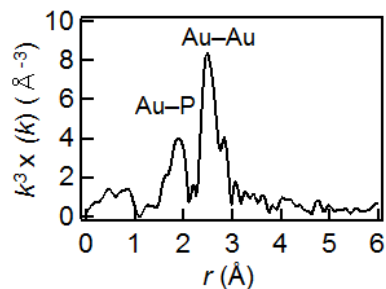


Fig.2 10 K で測定した $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$ の Au L_3 殻 FT-EXAFS スペクトル.

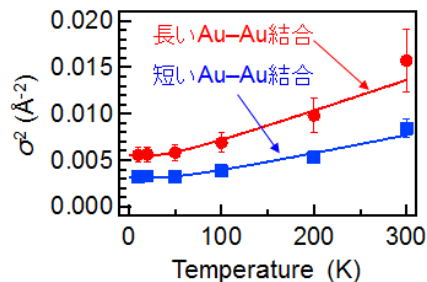


Fig.3 $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$ の各 Au-Au 結合の DW 因子の温度依存性.

Table 1 ホスフィン保護金属クラスターの θ_E

コア構造	θ_E (K)	
	短い Au-Au(Pd)	長い Au-Au
Au₉-B	157±12	121±15
Au₉-C	181±11	119±14
PdAu₈-C	219±20(Au L_3) 221±10(Pd K)	147±14