

2P084

アルキニル保護イリジウムクラスターのサイズ選択的合成と構造評価

(東大院理¹, 京大 ESICB², JST CREST³)

○山本博輝¹, 高畑遼¹, 山添誠司^{1,2,3}, 佃達哉^{1,2}

Size-selective synthesis and structure characterization of alkynyl-protected iridium clusters

(UTokyo¹, Kyoto Univ. ESICB², JST CREST³)

○Hiroki Yamamoto¹, Ryo Takahata¹, Seiji Yamazoe^{1,2,3}, Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【序】 2011年にはじめてアルキニル (RC≡C-) 保護金クラスターの合成が報告[1]されて以来、その構造や物性が活発に研究されている。最近の単結晶 X 線構造解析[2,3]によって、アルキニル配位子が Au-C 結合を介して直接金コアに結合した構造や、金アルキニルオリゴマー RC≡C-Au-C≡CR が π 結合を介して金コアに結合した構造など、多様な界面構造を形成することが明らかにされた。特に直立型の結合様式ではアルキニル配位子の π 電子系と金コアの電子準位のカップリングが報告されており、機能化の観点からも興味深い[2]。しかし、アルキニル保護金属クラスターの合成例は、これまで金と銀に限られており[1-3]、アルキニルによる保護が可能な金属元素の範囲や、金属元素ごとの界面構造などは明らかにされていない。本研究ではこれらを解明することを目指して、フェニルアセチレン (PA) で保護されたイリジウムクラスター (Ir:PA) を例として取り挙げ、そのサイズ選択合成と構造評価に取り組んだ。

【実験】 まず、ヘキサクロロイリジウム (IV) 酸カリウムを、塩基性のエチレングリコールに溶解させ、アルゴン雰囲気下 160 °C で 1 時間加熱することで、イリジウムクラスターを調製した[4]。次に、これに PA のクロロホルム溶液を加え、60 °C で 3.5 時間攪拌混合することで、配位子交換反応により Ir:PA クラスターを合成した。Ir:PA の組成および構造を、透過電子顕微鏡 (TEM) 法、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析 (MALDI-MS) 法、X 線光電子分光 (XPS) 法、X 線吸収微細構造 (XAFS)、及び赤外分光 (FT-IR) 法によって評価した。

【結果と考察】 合成した Ir:PA クラスターの MALDI 質量スペクトルを図 1 に示す。質量数 12100 Da 付近に鋭いピークが観察されたことから、単分散の Ir クラスターが得られたことがわかった。これまでに単離・同定されている Au:PA クラスター[1]と同程度の金属—配位子の組成比を仮定すると、Ir₅₀PA₂₄ (12037 Da) や Ir₅₁PA₂₃ (12129 Da) などが有力な候補として挙げられる。図 2 に、Ir:PA クラスターの TEM 像と粒径分布を

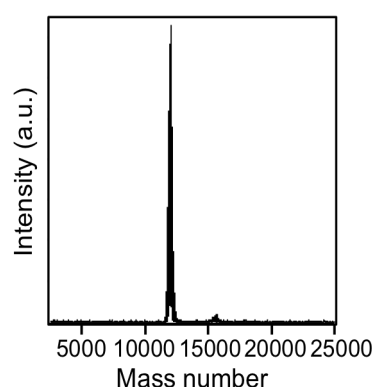


図 1. 合成した Ir:PA の MALDI 質量スペクトル。

示す。平均粒径は 1.3 ± 0.2 nm であり、50 量体程度の単分散クラスターが得られたことを支持している。また Ir L_3 殻 EXAFS 解析により求められた Ir-Ir の平均配位数 (7.3 ± 0.9) も、Ir:PA クラスターのサイズが 50 量体程度であることと矛盾しない。

図 3 に、KBr 法で測定した PA と Ir:PA クラスターの FT-IR スペクトルを示す。まず、PA で 3290 cm^{-1} に見られた $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 伸縮振動のピークが Ir:PA クラスターでは消失していることから、PA の水素が解離して直接 Ir-C 結合が形成されていることが分かった。また、PA の $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸縮振動のピーク並びにベンゼン環の C-H 伸縮振動のピークが、配位によって長波長シフトしていることから、金-アルキニル間と同様[2]、Ir:PA においてもクラスターと配位子の末端アルキニル部位の間で電子的な共役が起きていることが示唆された。さらに、Ir L_3 殻 EXAFS 解析で得られた Ir-C 結合の平均配位数は 1.1 ± 0.7 であり、 $\text{Au}_{54}\text{PA}_{26}$ の Au-C 結合の平均配位数 (1.3 ± 0.5) と同程度であった[5]。このことは、PA はイリジウムクラスターに対しても金クラスターと同様の配位構造をとることを示唆している。

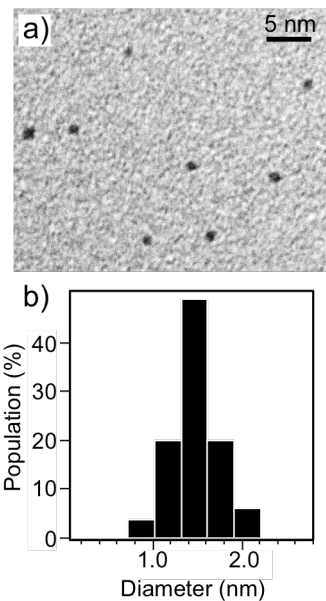


図 2. Ir:PA の a) TEM 像と b) 粒径分布。

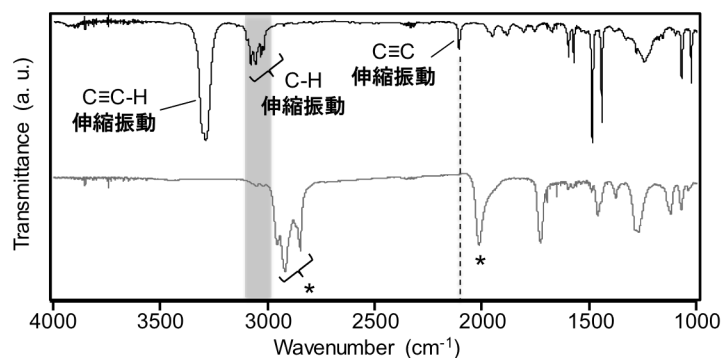


図 3. Ir:PA の IR スペクトル. *は赤方偏移後の C-H 伸縮振動及び $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸縮振動のピーク。

- [1] P. Maity, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20123. [2] N. Kobayashi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16078. [3] Y. Wang, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3278. [4] Y. Wang, *et al.*, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1622. [5] P. Maity, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9450.