

ジイン修飾金クラスターでの特異な Au- π 相互作用

北大院環境

○岩崎光紘, 七分勇勝, 小西克明

Au- π interaction in diyne-modified gold clusters

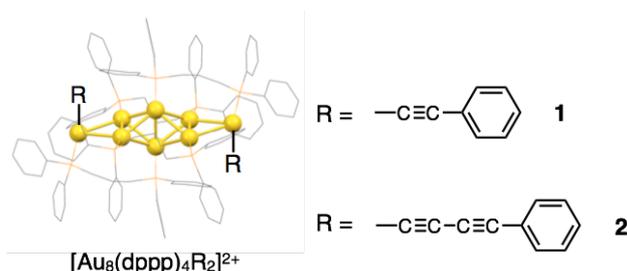
○Mitsuhiro Iwasaki, Yukatsu Shichibu, Katsuaki Konishi
Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 It is well known that alkynyl ligands can function as σ and π coordinations to metal atoms, which gives interesting features in the resulting products. In this work, we synthesized a novel [core+exo]-type Au₈ cluster bearing diyne ligands to obtain insight into effects of extended π -systems on cluster's properties. The X-ray structural analysis revealed that the diyne ligands were not only bonded to *exo* gold atoms, but also interacted with proximal gold atoms. Such a interaction was not observed in a monoynyl-modified analogue, suggesting that the non-bonding interaction was associated with back-donation from the Au₈ framework to the diyne ligand. An IR analysis indicated that terminal -C \equiv C- was weakened by the interaction in the diyne-type cluster. This work demonstrated the unique non-bonding interaction between the gold core and the diyne ligand in the small gold cluster.

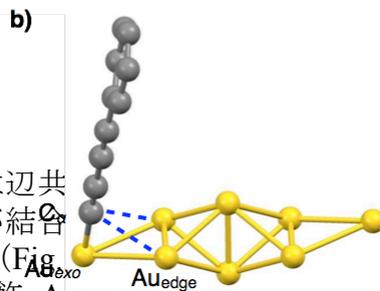
【緒言】 有機配位子保護金クラスターは、金コアの核数や幾何構造に依存した様々な特性を示すことが知られている。最近、クラスターの物性が金コアだけでなく、表面有機配位子にも影響されることが明らかにされてきた^[1]。一方、金原子と-C \equiv C-の間での相互作用は、金錯体において触媒作用に関与していることがわかっており、大変注目されている。クラスターにおいても、 σ および π 結合様式で修飾されたアルキニル修飾金クラスターの多様な構造が報告されてきた^[2]。しかし、これまでに用いられてきた配位子はモノインであり、 π 共役系が拡張されたジインの金クラスターへの電子的な影響は明らかにされていない。

我々は、[Au₈(dppp)₄]²⁺とモノインの反応によりエチニル修飾 Au₈ クラスター ([Au₈(dppp)₄(C \equiv CPh)₂]²⁺; **1**) の合成に成功した^[3]。こうした Au₈ クラスターへの配位子修飾では、様々な有機機能団を位置選択的に導入することが可能である。そこで本研究では、 π 共役系拡張による Au₈ 骨格への影響を明らかにするため、新たにジインを有する Au₈ クラスター ([Au₈(dppp)₄(C \equiv CC \equiv CPh)₂]²⁺; **2**) を合成した。その幾何構造と光学特性を調べた結果、ジイン修飾 Au₈ クラスターにおいて特異な非結合性相互作用が存在することを見い出した。

【実験・結果】 前駆体 Au₈ クラスターをジインと反応させることで、ジインを Au₈ クラスターに導入した。得られたクラスターは、エレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS)、元素分析、NMR により [Au₈(dppp)₄(C \equiv CC \equiv CPh)₂]²⁺ と同定さ



れた。単結晶 X 線構造解析により **2** は辺共四面体の両端に二つの *exo* 位金原子が結合



[core+exo]型の Au_8 骨格を有していた (Fig. 1). この金骨格構造は既報のモノイン修飾 Au_8 クラスタ **1** とほぼ同一であった。明確な差異はアルキニル配位子の結合モチーフに由来して観測された。**2** ではジインの末端炭素 (C_α) は *exo* 位金原子と結合しているだけでなく、隣接する四面体の金原子 (Au_{edge}) と接触していた (Fig. 1b)。 $Au_{edge}-C_\alpha$ 距離は、van der Waals 半径の和よりも明らかに短かった。よって、ジインの末端炭素と Au_8 骨格の間の Au- π 相互作用が示唆された。一方で、モノイン型クラスタ **1** では原子同士の接触はなく、そのような相互作用は観測されなかった。ジインはモノインに比べて π 逆供与性が高いことが知られている。そのため、この非結合性相互作用には π 逆供与が関与していることが考えられる。

続いて、この Au- π 相互作用をより詳細に調べるため、IR スペクトルを測定した。一般的な $-C\equiv C-$ のストレッチングピークは、 $2200\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ 付近に観測されるが、**2** の末端 $C\equiv C$ のストレッチングピークは、 2054 cm^{-1} に観測された。対応する Au (I) 錯体 ($Ph_3PAuC\equiv CC\equiv CPh$) と比較すると 80 cm^{-1} もレッドシフトしていた。このピークシフトは $-C\equiv C-$ の三重結合性が低下していることを示した。したがって、IR スペクトルの結果からもジイン修飾 Au_8 クラスタの非結合性相互作用には π 逆供与が関与していることが示唆された。

ジイン修飾 Au_8 クラスタ **2** の光学特性についても調べた。[core+exo]型 Au_8 クラスタは金骨格に由来する孤立吸収帯を可視域に示す。**2** も MeOH 溶液において 520 nm に吸収帯を示した。モノイン型 **1** と比較すると 11 nm の吸収帯のレッドシフトがみられた (Fig. 2)。発光スペクトルにおいても同様に 10 nm 程度のピークのレッドシフトが観測された。これらの結果から、ジインによる Au_8 骨格に電子的な摂動効果がわかった。

結論として、我々は初めてジインを有する Au_8 クラスタの合成に成功した。ジイン修飾クラスタではジインと Au_8 骨格の特異な非結合性相互作用が示唆された。また、ジインは金骨格に対しての電子的な摂動効果を示すことが明らかになった。

【参考文献】

- [1] M. Iwasaki *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 19433.
- [2] X. Wan *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9683.
- [3] N. Kobayashi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16078.

Fig. 1. (a) Crystal structure and (b) Au- π interaction of **2**.

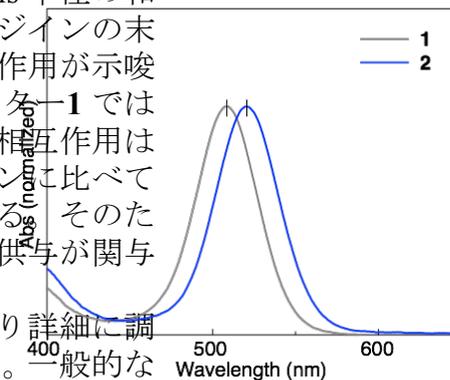


Fig. 2. Absorption spectra of **1** and **2**.