

## ヒドリドドーブ金超原子の合成と評価

<sup>1</sup>東大院理, <sup>2</sup>京大ESICB

○高野慎二郎<sup>1</sup>, 平井遥<sup>1</sup>, 村松悟<sup>1</sup>, 佃達哉<sup>1,2</sup>

### Synthesis and Characterization of Hydride-doped Au Superatoms

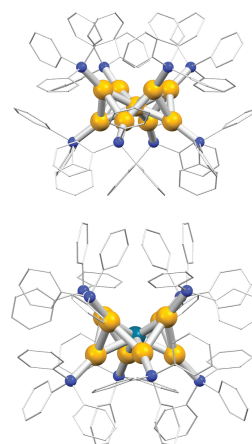
○Shinjiro Takano<sup>1</sup>, Haru Hirai<sup>1</sup>, Satoru Muramatsu<sup>1</sup> Tatsuya Tsukuda<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, Japan

<sup>2</sup>Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** Hydride-doped Au superatoms  $[\text{HAu}_9(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$  and  $[\text{HPdAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^+$  were synthesized from the oblate superatoms  $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$  and  $[\text{PdAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ , respectively. NMR spectroscopy and DFT calculation showed that the hydride was bonded to the uncoordinated site of each superatom and behaved like a metallic component rather than an anionic ligand. The doping of hydride induces structural change of the oblate superatoms and injects two electrons into nearly-degenerated superatomic orbitals, leading to the closure of the electronic shell.

**【序】**水素は貨幣金属元素と類似した電子配置を持つことから、例えば裸の金クラスター上では金原子の等価体として振舞うことが分子線実験や理論計算によって示されている[1,2]. 前周期の銅と銀については、ヒドリドが Cu(I)や Ag(I)クラスターに対してアニオン性の架橋配位子として結合することが知られている[3,4]. 一方、金については、チオラート保護金クラスターに対して水素原子がドーブできる可能性が理論的に指摘されている[5]が、その合成例はなく、その相互作用の詳細は不明である. 本研究では、ホスフィン保護金クラスター $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$  (**1**)及び $[\text{PdAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$  (**2**) (Fig. 1)に対してヒドリドを導入し、その幾何・電子構造を実験と理論計算によって調べた[6,7]. 今回対象とした**1**及び**2**の金属コア $(\text{Au}_9)^{3+}$ 及び $(\text{PdAu}_8)^{2+}$ は、中心金属原子上に配位不飽和なサイトをもち、半閉殻の電子配置 $(1S)^2(1P)^4$ をもつ扁平な”超原子”とみなすことができる.



**Fig. 1.** X-ray Structures of the clusters used in this study.  $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$  (top),  $[\text{PdAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$  (bottom).

**【実験】**  $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$  (**1**)及び $[\text{PdAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$  (**2**)は、それぞれ既報[8,9]に修正を加えて硝酸塩として合成した[6,7]. 合成した**1**と**2**の純度は、ESI質量分析、元素分析、紫外可視吸収分光及び<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P NMR分光により確認した. **1**のジクロロメタン溶液、または**2**のテトラヒドロフラン-エタノール溶液に対して、1当量のNaBH<sub>4</sub>のエタノール溶液あるいはNaBD<sub>4</sub>のC<sub>2</sub>D<sub>5</sub>OD溶液を室温で加えて得られた生成物を、ESI質量分析によって評価した. CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>及びTHF-*d*<sub>8</sub>-C<sub>2</sub>D<sub>5</sub>ODに溶解した**1**, **2**に対して、NaBH<sub>4</sub>のC<sub>2</sub>D<sub>5</sub>OD溶液を混合して<sup>1</sup>H及び<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMRスペクトルを測定した.

**【結果・考察】** Fig. 2にNaBH<sub>4</sub>添加後の**1**と**2**のESI質量スペクトルを示す. それぞれHが付加した $[\text{HAu}_9(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$  (**3**)と $[\text{HPdAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^+$  (**4**)が観測された. NaBD<sub>4</sub>による

同位体ラベルの実験から、吸着したヒドリドは  $\text{NaBH}_4$  由来であることがわかった。

次に、ヒドリド付加体の生成量とヒドリドの結合様式を NMR 分光法によって評価した。1 と 2 の  $^1\text{H}$  NMR チャートで見られた  $\text{PPh}_3$  配位子由来のシグナルは、 $\text{NaBH}_4$  添加によってほぼ完全にシフトした。この結果は、質量分析で検出された 3 及び 4 が主たる生成物であることを表しており、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR の結果もこの結論を支持している。3 及び 4 の  $^1\text{H}$  NMR チャートには、それぞれ 15.1 及び 12.4 ppm に分裂ピークが観測された。積分比の比較と  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$  NMR 実験により、3 または 4 の中心金属に結合したヒドリドが、金属原子を介して配位子の 8 つの等価な  $^{31}\text{P}$  とスピン結合していることによって 9 本に分裂したものと結論した。

3 及び 4 の幾何構造と電子構造を、密度汎関数法(DFT)計算によって調べた。1-4 の配位子を  $\text{PPh}_3$  から  $\text{PMe}_3$  に置き換えて構造最適化を行い、モデルクラスター 1-m, 2-m, 3-m, 4-m を得た (Fig.3)。Fig. 3a 及び 3c に示すように、1-m 及び 2-m のコアの構造は、1 と 2 の溶液中の王冠型構造[10]を再現した。また、電子基底状態の 1-m 及び 2-m は、扁平な幾何構造を持つことで分裂した超原子軌道  $1P_x$ ,  $1P_y$  に 4 電子が収容され、半閉殻の  $(1S)^2(1P)^4$  の電子配置を持つことが示された。一方、3-m 及び 4-m の構造 (Fig. 3b, 3d) から、1-m 及び 2-m の中心原子にヒドリドが結合することで、扁平構造が収縮すると共に、等方的な構造に近づくことが分かった。3-m, 4-m ではこの構造変形によって超原子軌道  $1P$  の分裂が解消され、 $(1S)^2(1P)^6$  の閉殻電子配置を形成する。どちらの系においても結合したヒドリドの NBO 電荷は周辺の金原子と同様にほぼ 0 であった。これらの結果は、ヒドリドが超原子に対してアニオン性配位子ではなく、その構成原子として振舞うことを表している。つまり、3 と 4 はヒドリドがドープされた電子的に閉殻の超原子とみなすことができる。

#### 【参考文献】

[1] S. Buckart *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14205 (2003). [2] K. Mondal *et al.* *J. Phys. Chem C* **120**, 18588 (2016). [3] A. J. Jordan *et al.* *Chem. Rev.* **116**, 8318 (2016). [4] M. S. Bootharaju *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 13770 (2016). [5] G. Hu *et al.* *Chem. Mater.* **29**, 4840 (2017). [6] S. Takano *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 8380 (2018). [7] S. Takano *et al.* *submitted*. [8] W. Bos *et al.* *Inorg. Chem.* **24**, 4298 (1985). [9] L. N. Ito *et al.* *Inorg. Chem.* **30**, 988 (1991). [10] S. Yamazoe, *et al.* *Inorg. Chem.* **56**, 8319 (2017).

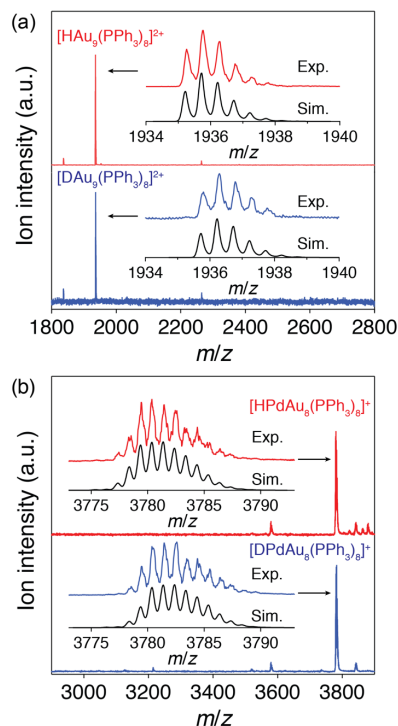


Fig. 2. Positive-ion ESI-MS spectra of (a) 1 reacted with  $\text{NaBH}_4$  (top) or  $\text{NaBD}_4$  (bottom) and (b) 2 reacted with  $\text{NaBH}_4$  (top) or  $\text{NaBD}_4$  (bottom).

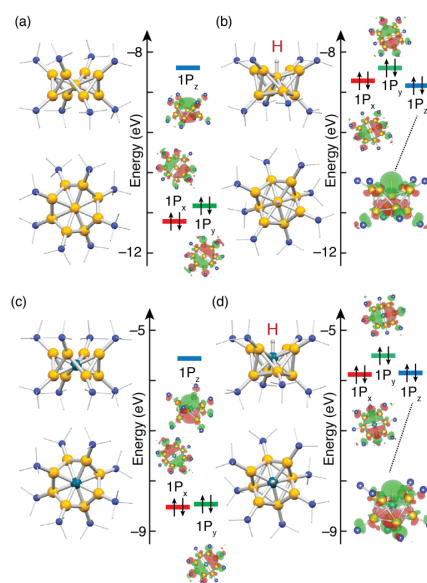


Fig. 3. Optimized structures, energy diagrams and the corresponding KS orbitals of (a) 1-m, (b) 3-m, (c) 2-m, and (d) 4-m.