

ヒドリドドーブ超原子HPdAu₈を利用した 新規三元金属クラスターのボトムアップ合成

¹東大院理, ²京大ESICB

○平井遥¹, 高野慎二郎¹, 佃達哉^{1,2}

Bottom-up Synthesis of Novel Trimetallic Cluster via Hydride-doped HPdAu₈ Superatom

○Haru Hirai¹, Shinjiro Takano¹, Tatsuya Tsukuda^{1,2}

¹ Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, Japan

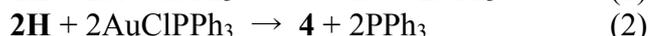
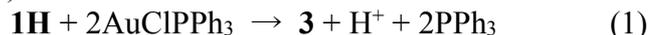
² Elements Strategy Initiative for Catalysis and Batteries, Kyoto University, Japan

【Abstract】 We recently reported formation of hydride-doped superatoms (HAu₉)²⁺ and (HPdAu₈)⁺ with closed electronic structures through reaction of H⁻ with oblate superatoms (Au₉)³⁺ and (PdAu₈)²⁺ with non-closed electronic structures. This work demonstrates selective transformation of these hydride-doped superatoms into larger superatoms (Au₁₁)⁺ and (HPdAu₁₀)⁺ by incorporating two AuCl units. The H atom in (HPdAu₈)⁺ survived during the growth, in sharp contrast to the proton release from (HAu₉)²⁺ in the growth process to (Au₁₁)³⁺. It is proposed based on single crystal X-ray diffraction analysis and density functional theory calculations that H is located inside the (HPdAu₁₀)⁺. Two AgCl units were regioselectively doped into (HPdAu₈)⁺ to form a new trimetallic superatom (HPdAg₂Au₈)⁺. This finding suggests that hydride-doped superatoms are promising precursors of new superatoms via atomically-precise bottom-up approach.

【序】 100 個以下の金原子で構成された金クラスターは、原子様の電子構造を持つことから超原子とみなすことができる。水素原子は金原子に類似した電子配置をもち (H: (1s)¹, Au: (6s)¹)、金超原子中において金の等価体としてふるまうことが、真空中の実験により見出されている[1,2]。これを受けて、我々は、ホスフィン配位子で保護された半閉殻電子配置(1S)²(1P)⁴を持つ金超原子(Au₉)³⁺とヒドリド H⁻の反応により生成した超原子(HAu₉)²⁺の構造を調べた[3]。H⁻が配位することで、(HAu₉)²⁺の構造が変形し閉殻構造(1S)²(1P)⁶を形成したことから、H⁻は金超原子の構成要素として振舞うことがわかった。また、合金超原子(PdAu₈)²⁺に H⁻をドーブすることにより、同様の構造を持つ超原子(HPdAu₈)⁺を生成した。本研究では、これらの H⁻ドーブ超原子と錯体 AuClPPh₃ や AgClPPh₃ との反応による成長過程及び異種金属の導入を検討した。

【実験・理論】 まず、クラスター[Au₉(PPh₃)₈]³⁺ (**1**)と[PdAu₈(PPh₃)₈]²⁺ (**2**)を、それぞれ既報[4]、[5]に修正を加えた手法により NO₃⁻を対アニオンとして合成した。**1** 及び **2** の純度は元素分析、ESI 質量分析、紫外可視吸収分光、および NMR 分光を用いて確認した。次に、**1** の DCM 溶液に 1 等量の NaBH₄ の EtOH 溶液を加えることで、[HAu₉(PPh₃)₈]²⁺ (**1H**)が生成したことを ESI 質量分析と NMR 分光により確認した。**2** の THF-EtOH 溶液に対しても同様の操作を行い、[HPdAu₈(PPh₃)₈]⁺ (**2H**)を調製した。最後に、**1H** に対して 2 等量の AuClPPh₃、**2H** に対して 2 等量の AuClPPh₃ または AgClPPh₃ を混合した。生成物は再結晶により精製後、単結晶 X 線構造解析、ESI 質量分析、紫外可視吸収分光、および NMR 分光を用いて評価した。

【結果・考察】 クラスタ $\mathbf{1H}$ 、 $\mathbf{2H}$ に対して 2 等量の AuClPPh_3 を加えたところ、それぞれ AuCl ユニットを 2 つ取り込んだ $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^+$ ($\mathbf{3}$)、および $[\text{HPdAu}_{10}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^+$ ($\mathbf{4}$) が得られた。また、ESI 質量分析法によって反応過程を追跡したところ、 AuCl ユニットの付加は逐次的に進行することが示唆された (Fig. 1, eq 1, 2)。一方、 $\mathbf{2H}$ と AgClPPh_3 の反応では、 AgCl ユニットを 2 つ取り込んだ新規 3 元超原子 $[\text{HPdAg}_2\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^+$ ($\mathbf{5}$) が得られた (eq. 3)。



生成物 $\mathbf{3}$ – $\mathbf{5}$ の単結晶構造を Fig. 2 に示す。生成物 $\mathbf{3}$ の構造は既知の $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{Cl}_2]^+$ の構造と一致した。 $\mathbf{4}$ 、 $\mathbf{5}$ も $\mathbf{3}$ とほぼ同様の結晶構造を有していた。単結晶 X 線構造解析では $\mathbf{4}$ 、 $\mathbf{5}$ の H の位置を決定できなかったため、DFT 計算によってその位置を検討した。 $\mathbf{3}$ 、 $\mathbf{4}$ の結晶構造を比べると、 $\mathbf{4}$ の Au – Au 結合のうち 1 本が、 $\mathbf{3}$ の対応する Au – Au 結合 (3.11 Å) よりも大きく引き伸ばされていた (3.88 Å)。モデル化合物 $[\text{HPdAu}_{10}(\text{PMe}_3)_8\text{Cl}_2]^+$ ($\mathbf{4}'$) の構造最適化を行ったところ、H が Pd 近傍に位置する構造が $\mathbf{4}$ の結晶構造をよく再現したことから、Pd と H の高い親和性によって $\mathbf{4}$ と $\mathbf{5}$ で H が残留するものと結論した。生成物 $\mathbf{3}$ – $\mathbf{5}$ は、 $\mathbf{1H}$ や $\mathbf{2H}$ と同様に 8 電子系の超原子に対応することから、成長反応 (1)–(3) は電子構造を保持したまま進行することがわかった。

以上のように、6 電子超原子 $\mathbf{1}$ 、 $\mathbf{2}$ から、ヒドリドドープ超原子 $\mathbf{1H}$ 、 $\mathbf{2H}$ を経由して、8 電子超原子 $\mathbf{3}$ 、 $\mathbf{4}$ が選択的に得られた。この成長過程では、まずヒドリドの結合によって電子的に閉殻の超原子が準安定種として生成し、表面配位子の立体的によって阻害されるまで 2 つの Au(I)Cl ユニットが選択的に導入される。さらに、Ag の選択的ドーピングへの応用も可能であったことから、ヒドリドドープ超原子を介した成長反応が、原子数や組成を制御しながら新規超原子を合成する方法として有望であると言える。

【参考文献】

[1] S. Buckart *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14205 (2003). [2] K. Monda *et al.* *J. Phys. Chem. C* **120**, 18588 (2016) [3] S. Takano *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 8380 (2018). [4] W. Bos *et al.* *Inorg. Chem.* **24**, 4298 (1985). [5] L. N. Ito *et al.* *Inorg. Chem.* **30**, 988 (1991).

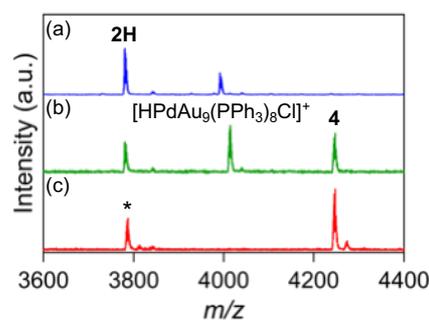


Fig. 1. ESI-MS spectra of (a) before, (b) just after, and (c) 1 h after the addition of AuClPPh_3 complex to $\mathbf{2H}$. The asterisk indicates the fragment ion of $\mathbf{4}$.

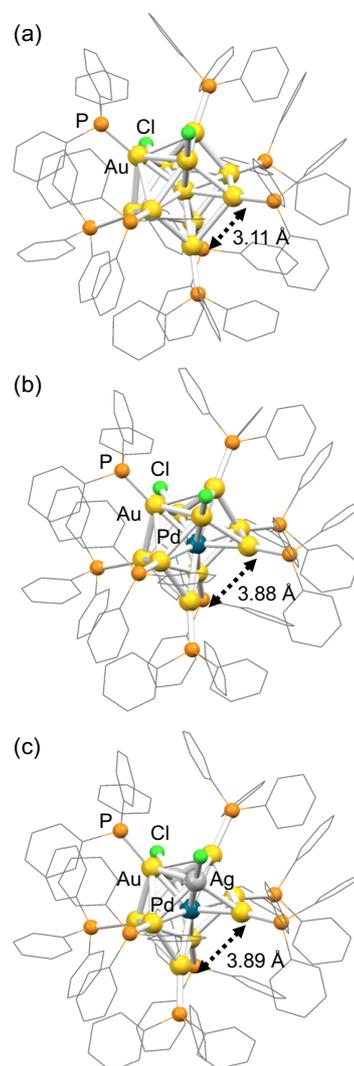


Fig. 2. X-ray structures of (a) $\mathbf{3}$, (b) $\mathbf{4}$, (c) $\mathbf{5}$. Phenyl groups are depicted as gray sticks and hydrogen atoms are omitted for simplicity.