

## 有機ゲルマニウムおよびスズ化合物を用いたパラジウムクラスターの合成と構造

(東大院工<sup>1</sup>・東大生研<sup>2</sup>・JST さきがけ<sup>3</sup>) ○小島 直也<sup>1</sup>・加藤 岬<sup>1</sup>・砂田 祐輔<sup>1,2,3</sup>  
 Synthesis and Structure of Palladium Clusters Constructed with the aid of Organogermanium and Organotin Compounds (<sup>1</sup>*School of Engineering and* <sup>2</sup>*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo,* <sup>3</sup>*PRESTO, JST*) ○Naoya Kojima,<sup>1</sup> Misaki Kato,<sup>1</sup> Yusuke Sunada<sup>1,2,3</sup>

Transition metal clusters, which possess multiple transition metal atoms, have attracted much attention due to their unique chemical and physical properties. We have developed a novel synthetic methodology to construct well-defined transition metal clusters by means of the consecutive insertion of low-valent metal species into multiple Si–Si bonds of organosilicon compounds.<sup>[1]</sup> On the other hands, organogermanium and organotin compounds are expected to be highly reactive toward the insertion of metal species because the bond distances of Ge–Ge and Sn–Sn bonds are longer and the bond dissociation energy of them are weaker than Si–Si bonds. In this study, we performed the reactions of low-valent palladium isocyanide complex with organogermanium and organotin compounds having multiple Ge–Ge or Sn–Sn bonds. The reaction of Pd(CN<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> with (GeMe<sub>2</sub>)<sub>6</sub> or Sn<sub>3</sub>Me<sub>8</sub> afforded Pd<sub>8</sub> cluster or Pd<sub>7</sub> cluster, respectively. Single-crystal XRD analysis revealed that these clusters have a unique unprecedented structures consisting of two orthogonally arranged planes including multiple palladium atoms.

**Keywords :** *Palladium; Clusters; Organogermanium Compounds; Organotin Compounds*

複数の金属原子が集積した金属クラスターは、特異な化学的性質を有するため、次世代の機能性材料の有力な候補として精力的に研究されている。当研究室では、複数の Si–Si 結合を有する有機ケイ素化合物を鋳型として用いて金属種を集積し、構造が精密に制御された金属クラスターを構築する手法を開発している<sup>[1]</sup>。本研究では、ケイ素と同族であるゲルマニウムおよびスズの活用注目し、複数の Ge–Ge および Sn–Sn 結合を有する化合物を用いた金属クラスターの構築を目的とし、低原子価パラジウムイソシアニド錯体と有機ゲルマニウムおよびスズ化合物との反応を行った。

Pd(CN<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> と (GeMe<sub>2</sub>)<sub>6</sub> および Sn<sub>3</sub>Me<sub>8</sub> との反応により、Pd<sub>8</sub> 核クラスターおよび Pd<sub>7</sub> 核クラスターがそれぞれ得られた。これらのクラスターは、複数のパラジウムから構成される 2 つの平面が直交した前例のない特異な構造を有していることが単結晶 X 線構造解析により明らかとなった。



[1] a) Y. Sunada, R. Haige, K. Otsuka, S. Kyushin, H. Nagashima, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 3014; b) K. Shimamoto, Y. Sunada, *Chem. Eur. J.*, **2019**, 25, 3761.