

## ・ Pd6 核および Pd4 核クラスターを用いた配位子交換反応

(東大院工<sup>1</sup>・東大生研<sup>2</sup>・JST さきがけ<sup>3</sup>) ○三友 大河<sup>1</sup>・砂田 祐輔<sup>1,2,3</sup>

Ligand Exchange Reactions on Hexanuclear and Tetranuclear Palladium Clusters(<sup>1</sup>*The Univ. of Tokyo*, <sup>2</sup>*IIS The Univ. of Tokyo*, <sup>3</sup>*JST PRESTO*) ○Taiga Mitomo,<sup>1</sup> Yusuke Sunada<sup>1,2,3</sup>

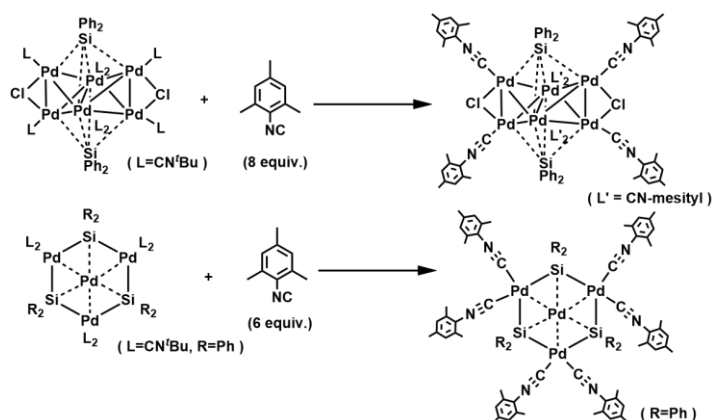
Transition metal clusters are known to show unique chemical properties due to the cooperative function of multiple metal atoms. We have developed a novel synthetic methodology, so called “template synthesis”, to construct the desired transition metal clusters by means of the consecutive insertion of low-valent metal species into multiple Si-Si bonds of organosilicon compounds. In this presentation, we focused on the ligand exchange reactions on the multinuclear Pd clusters synthesized by template synthesis, and examined the effects of the introduced ligands to the chemical properties of each metal clusters. Namely, the reactions of Pd(CN<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> with (SiPh<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> or Si<sub>4</sub>Ph<sub>8</sub>H<sub>2</sub> yielded Pd<sub>6</sub> and Pd<sub>4</sub> nuclear clusters, respectively, then mesityl isocyanide was introduced into these clusters via ligand exchange reactions. The molecular structures of obtained clusters were determined by a single crystal X-ray diffraction analysis.

**Keyword:** transition metal cluster, ligand exchange reaction, palladium, isocyanide

金属クラスターは、複数の金属が関与する協働作用に基づき、単核錯体とは異なる特異な化学的性質を有することが知られている。当研究室では、複数のケイ素—ケイ素 (Si-Si) 結合から構成される有機ケイ素化合物を鋳型として用い、低原子価金属前駆体との反応による、金属種の連続的な Si-Si 結合への挿入を経由する金属クラスター合成を報告している。本研究では、当研究室で開発された多核 Pd クラスターに注目し<sup>1)</sup>、このクラスターにおける各 Pd 上の配位子交換反応に関する検討を行った。

まず、Pd(CN<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> と (SiPh<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> および Si<sub>4</sub>Ph<sub>8</sub>H<sub>2</sub> との反応により、2 つの SiPh<sub>2</sub> 架橋部位を持ち辺共有四面体構造を有する Pd<sub>6</sub> 核クラスター、および 3 つの SiPh<sub>2</sub> 架橋部位を持ち平面状構造を有する Pd<sub>4</sub> 核クラスターをそれぞれ

合成した。次に、これらのクラスターに対して mesityl isocyanide を反応させることで、室温下で定量的に配位子交換反応が進行し、対応するクラスターを与えることが各種 NMR スペクトルおよび単結晶 X 線構造解析によって明らかとなった。



1) Shimamoto, K.; Sunada, Y. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 3761-3765.