

2013年度 博士論文

ポリオキソメタレートをテンプレートとした  
ホスファン金(I)単核種のクラスター化

**Polyoxometalate-Mediated Clusterization of  
the Monomeric Phosphanegold(I) Species**

神奈川大学大学院 理学研究科 化学専攻  
201170260 番 吉田 拓也

指導教授 野宮 健司

2014年1月17日 提出

## Contents

### **Introduction**

Background .....	1
Objective .....	9

### **Chapter 1 Synthesis and Structure of Tetraphosphanegold(I)oxonium Cluster Cations Formed in the Presence of POMs**

Abstract .....	10
1-1. Reagents / Analytical Procedures .....	11
1-2. Synthesis	
1-2-1. $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 4\text{EtOH}$ .....	13
1-2-2. $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	17
1-2-3. $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 3\text{EtOH}$ .....	21
1-2-4. $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_2[\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	25
1-3. Results and Discussion .....	29
1-4. Conclusion .....	39

### **Chapter 2 Synthesis and Structure of Heptaphosphanegold(I)dioxonium Cluster Cation Formed in the Presence of POM**

Abstract .....	40
2-1. Reagents / Analytical Procedures .....	41
2-2. Synthesis	
2-2-1. $[\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})\}\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3(\mu_3\text{-O})\}][\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{EtOH}$ .....	43
2-3. Results and Discussion .....	47
2-4. Conclusion .....	51

### **Chapter 3 Synthesis and Structure of Intercluster Compounds Composed of Tetraphosphanegold(I)oxonium Cluster Cations and POM Anions Linked by Monomeric Phosphanegold(I) Units**

Abstract .....	52
3-1. Reagents / Analytical Procedures .....	53

3-2. Synthesis	
3-2-1. $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_4(\mu_4\text{-O})\}][\alpha\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_3\}_3] \cdot 3\text{EtOH}$	55
3-2-2. $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_4(\mu_4\text{-O})\}][\alpha\text{-BW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_3\}_3] \cdot 3\text{EtOH}$	58
3-2-3. $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_4(\mu_4\text{-O})\}][\beta\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_3\}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	61
3-3. Results and Discussion	64
3-4. Conclusion	72
<b>Chapter 4 Synthesis and Structure of Two Types of Dimeric Dinuclear Phosphanegold(I) Cations Formed in the Presence of POMs</b>	
Abstract	73
4-1. Reagents / Analytical Procedures	74
4-2. Synthesis	
4-2-1. $[\{(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-MePh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot \text{EtOH}$	76
4-2-2. $[\{(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-MePh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2]_3[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2$	80
4-2-3. $[\{(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-FPh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2]_3[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 3\text{EtOH}$	83
4-2-4. $[\{(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-ClPh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2]_3[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 3\text{EtOH}$	87
4-3. Results and Discussion	91
4-4. Conclusion	103
<b>Chapter 5 Synthesis and Structure of Intercluster Compounds Composed of Dimeric Dinuclear Phosphanegold(I) Cations and POM Anions Linked by Monomeric Phosphanegold(I) Units</b>	
Abstract	104
5-1. Reagents / Analytical Procedures	105
5-2. Synthesis	
5-2-1. $[\{(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-FPh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2][\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-FPh})_3\})_2]$	107
5-2-2. $[\{(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-ClPh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2][\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-ClPh})_3\})_2] \cdot \text{EtOH}$	111
5-3. Results and Discussion	115
5-4. Conclusion	123
<b>Chapter 6 Synthesis and Structure of Other Phosphanegold(I) Cluster Cations Formed in the Presence of POMs</b>	
Abstract	124
6-1. Reagents / Analytical Procedures	125
6-2. Synthesis	

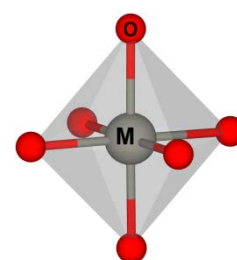
6-2-1. [(Au {P( <i>m</i> -FPh) <sub>3</sub> }) <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -O)] <sub>2</sub> [(Au {P( <i>m</i> -FPh) <sub>3</sub> }) <sub>2</sub> (μ-OH)] <sub>2</sub> [α-PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sub>2</sub> ·4EtOH .....	127
6-2-2. [(Au {P( <i>m</i> -FPh) <sub>3</sub> }) <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -O)] <sub>2</sub> [α-SiMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]·4H <sub>2</sub> O .....	131
6-2-3. [(Au {P( <i>m</i> -MePh) <sub>3</sub> }) <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -O)] <sub>2</sub> [α-SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] .....	134
6-2-4. [(Au {P( <i>m</i> -MePh) <sub>3</sub> }) <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -O)] <sub>2</sub> [α-SiMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] .....	138
6-3. Results and Discussion .....	142
6-4. Conclusion .....	153
<b>Conclusion</b> .....	154
<b>Supporting Information</b> .....	156
<b>References</b> .....	174
<b>List of Publication</b> .....	177
<b>Acknowledgement</b> .....	183

## Introduction

### Background

#### ポリ酸塩

ポリ酸塩(Polyoxometalate, POM)は金属原子 M と酸素原子 O から成る  $MO_6$  八面体(または  $MO_4$  四面体)が、稜や頂点を共有することで形成される金属酸化物クラスターである。<sup>1)</sup> ポリ酸塩の歴史は古く、1826年に J. J. Berzelius がモリブデン酸アンモニウムの塩を合成したのが始まりとされ、今日に至るまで盛んに研究が行われている。<sup>1-5)</sup> ヘテロポリ酸としてよく知られている  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  の構造は、1929年に L. Pauling により最初に提案された。<sup>6)</sup> そして1933年に J. F. Keggin が  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 5H_2O$  の粉末 X 線回折データを用いた構造解析により、12個の  $WO_6$  八面体が稜および頂点を共有して繋がり、 $PO_4$  四面体が中心に位置した  $\alpha$ -Keggin 構造( $T_d$  対称)を明らかにした。<sup>7)</sup> 以来、様々なポリ酸塩が構造解析されている。ヘテロ原子 X はリン( $P^V$ )、ヒ素( $As^V$ )、ケイ素( $Si^{IV}$ )、ゲルマニウム( $Ge^{IV}$ )などのポリ酸塩が知られている。また、種々の金属イオンをヘテロ原子とするポリ酸塩も多数存在する。骨格を構成する金属原子 M は一般にモリブデン( $Mo^{VI}$ )とタングステン( $W^{VI}$ )であるが、バナジウム( $V^V$ )、ニオブ( $Nb^V$ )、タンタル( $Ta^V$ )などで形成されるものもあり、いずれも最高酸化数を有する。強酸、酸化触媒作用を示すのは Keggin 型および Dawson 型構造のポリ酸塩に限られ、それ以外のポリ酸塩は概して弱酸である。



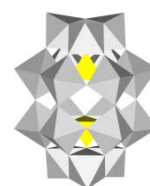
Polyhedral representation of  $MO_6$  unit



Keggin type<sup>7)</sup>  
 $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$



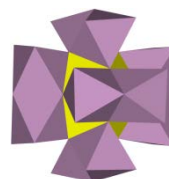
Anderson type<sup>8)</sup>  
 $[XM_6O_{24}H_6]^{n-}$



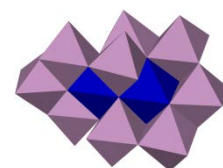
(Wells-)Dawson type<sup>9)</sup>  
 $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$



Waugh(-Shoemaker-Pauling) type<sup>10)</sup>  
 $[XM_9O_{32}]^{6-}$



Dexter-Silverton type<sup>11)</sup>  
 $[XM_{12}O_{42}]^{8-}$



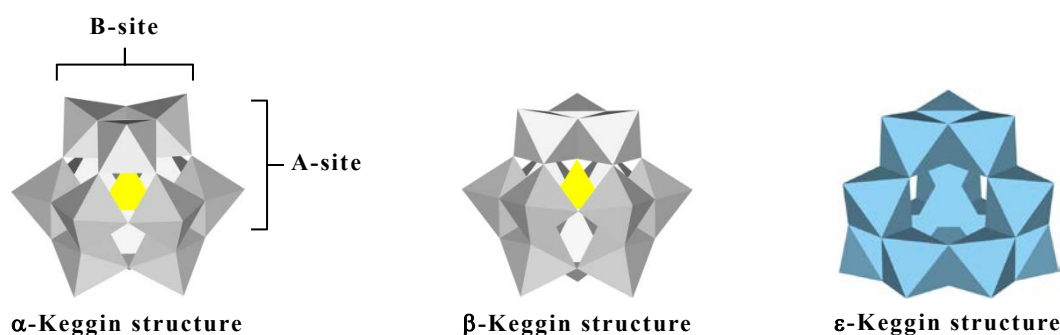
Evans-Showell type<sup>12)</sup>  
 $[Co_2Mo_{10}O_{38}H_4]^{6-}$

ポリ酸塩を構成する  $\text{MO}_6$  八面体の金属原子  $\text{M}$  は最高酸化数( $d$  電子数 = 0)をとっている。このため一般にポリ酸塩は電子を受け取りやすく、強力な酸化剤として作用する。電子を受け取った還元型のポリ酸塩は特徴的な青色を呈する。その色は Heteropoly blue として知られており、古くからリン酸イオンやケイ酸イオンの分析に利用されている。<sup>1,3,13)</sup>

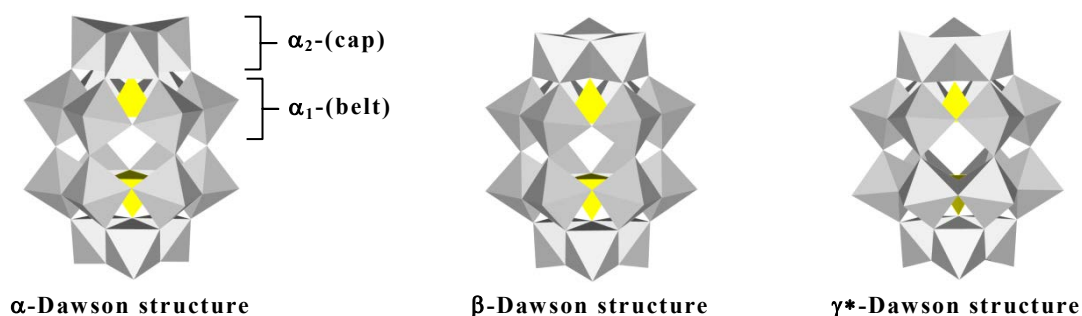
ポリ酸塩は金属酸化物クラスターと呼ばれるように、通常の固体金属酸化物と同じ金属酸化物である。しかし両者は以下の二点で大きく異なっている。それは、1) ポリ酸塩がある特定の分子量をもつ分子であること(ポリ酸塩は分子性の金属酸化物クラスターであること)、2) ポリ酸塩が対カチオンに依存して水や有機溶媒に対して可溶であることである。またポリ酸塩は、不均一系触媒担体である固体金属酸化物をマイクロサイズ(10–50 Å)まで切り刻んだ分子断片とみなすこともできるため、不均一系触媒担体の分子モデルとして興味を持たれている。さらに構成金属の一部を酸化数の異なる異種金属で置換できるという性質や、固体金属酸化物とは異なり溶液中および固体状態でも各種分光学的手法によりキャラクタリゼーションできるという特徴を生かし、多核構造を有する種々の修飾ポリ酸塩について分子設計を導入した無機合成化学的研究がなされている。

### ポリ酸塩の幾何異性体

12 個の  $\text{MO}_6$  八面体を骨格にもつ Keggin 型ポリ酸塩は、4 個の稜共有八面体ユニット ( $\text{M}_3\text{O}_{13}$  unit) が頂点を共有することで形成されている。このうち頂点で共有された部分を A-site、稜で共有された部分を B-site と呼ぶ。任意の  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  unit (B-site) を回転させることで得られるポリ酸塩は元の形の幾何異性体となり、Keggin 型ポリ酸塩では計五種類の幾何異性体を多面体モデル上で考えることができる。最も対称性のよい  $\alpha$ -型 ( $T_d$  対称) に対し、一つの  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  unit を 60 度回転させた  $\beta$ -型 ( $C_{3v}$  対称)、二つの  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  unit を 60 度回転させた  $\gamma$ -型 ( $C_{2v}$  対称)、三つの  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  unit を 60 度回転させた  $\delta$ -型 ( $C_{3v}$  対称)、四つの  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  unit を 60 度回転させた  $\varepsilon$ -型 ( $T_d$  対称) が存在する。<sup>1,2)</sup> これら全ての異性体は構造解析されており、このうち  $\delta$ -型と  $\varepsilon$ -型に関してはアルミニウム ( $\text{Al}^{\text{III}}$ ) のポリカチオン  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  について構造解析されている。<sup>1,14–16)</sup>

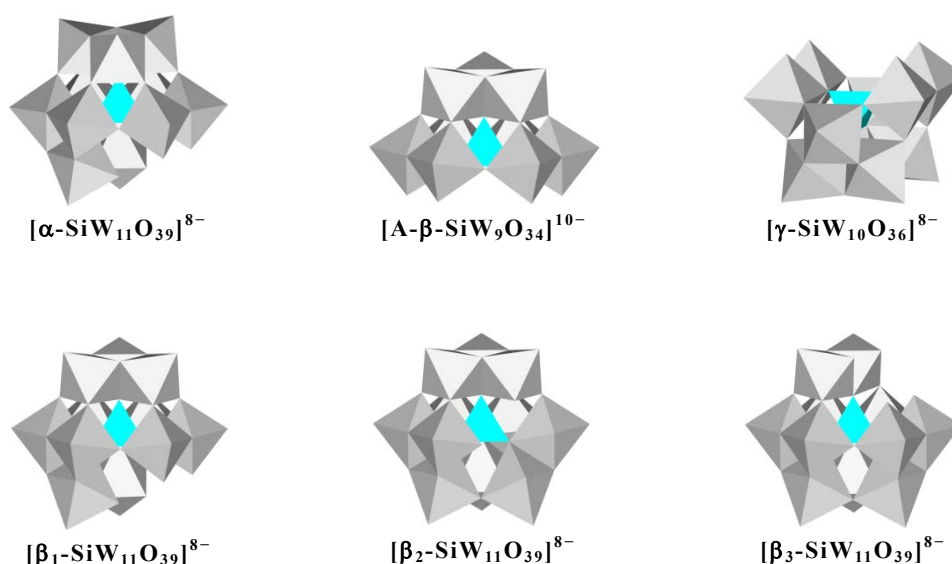


18 個の  $\text{MO}_6$  八面体を骨格にもつ Dawson 型ポリ酸塩にも、 $\text{M}_3\text{O}_{13}$  unit の回転に基づく幾何異性体が存在する。Dawson 型ポリ酸塩では骨格の上下(cap)に  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  unit があり、この部分は通常  $\alpha_2$ -位と呼ばれる。この  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  unit の回転に基づく幾何異性体は三種類が考えられ、上下で等価な  $\alpha$ -型( $D_{3h}$  対称)、一つの  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  unit を 60 度回転させた  $\beta$ -型( $C_{3v}$  対称)、二つの  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  unit を 60 度回転させた  $\gamma$ -型( $D_{3h}$  対称)がある。これら異性体は  $^{183}\text{W}$  NMR または単結晶 X 線構造解析により確認されている。<sup>8,17-20)</sup> また Dawson 型ポリ酸塩の場合、骨格の中央部分(belt)を  $\alpha_1$ -位と呼び、この部分のねじれによる異性体  $\alpha^*$ -型( $D_{3d}$  対称)、 $\beta^*$ -型( $C_{3v}$  対称)、 $\gamma^*$ -型( $D_{3d}$  対称)も存在する。このうち  $\gamma^*$ -型の  $[\gamma^*-\text{S}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$  について構造解析がされている。<sup>21)</sup>

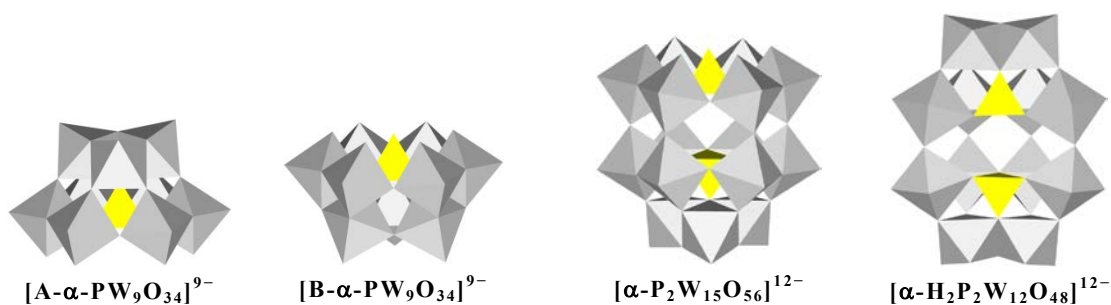


### ポリ酸塩の欠損種

ポリ酸塩には基本骨格の一部を欠損させた欠損種が存在し、それらは固体として単離することができる。Keggin 構造である  $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  は溶液の pH により種々の欠損種が存在し、溶液中においてこれらの欠損種は電気化学的に確認されている。<sup>22)</sup>



また、ヘテロ原子が P の  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  についても種々の欠損種が存在する。例えば A-site の  $\text{W}^{\text{VI}}$  が三つ欠損した三欠損種の  $[\text{A-PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ 、B-site の  $\text{W}^{\text{VI}}$  が三つ欠損した三欠損種の  $[\text{B-PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$  などがある。<sup>23)</sup> Dawson 構造である  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$  の欠損種は、cap 部分の  $\text{W}^{\text{VI}}$  が一つ欠損した一欠損種の  $[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ 、cap 部分の  $\text{W}^{\text{VI}}$  が三つ欠損した三欠損種の  $[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}]^{12-}$ 、上下の cap 部分の  $\text{W}^{\text{VI}}$  が二つと belt 部分の  $\text{W}^{\text{VI}}$  が四つ欠損した六欠損種の  $[\alpha\text{-H}_2\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$  などが知られている。<sup>21,22,24,25)</sup>



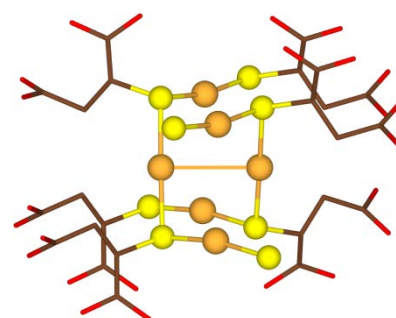
欠損していない Keggin 型ポリ酸塩  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  は、近似的に  $\text{PO}_4^{3-}$  イオンが電荷ゼロの  $\text{W}_{12}\text{O}_{36}^0$  にカプセル化された構造とみなすことができる。一方で欠損種は欠損部位の末端酸素原子上に十分な負電荷密度を有する(塩基性が高い)ために、欠損していないポリ酸塩よりも反応性に富んでいる。また、ポリ酸塩を構成する金属の一部を酸化数の異なる金属で置き換えた置換型ポリ酸塩も酸素原子上の負電荷密度を高めることができ、これらポリ酸塩の反応性を利用した種々の誘導体が合成されている。<sup>26)</sup>



## 金錯体と金クラスター

金(I)錯体は古くから医学的、薬学的に利用可能な生理活性を示す化合物として知られている。特に抗リウマチ活性、抗腫瘍活性を持ち治療薬としても用いられてきた。最近では抗 HIV 活性、抗菌活性の研究も行なわれている。

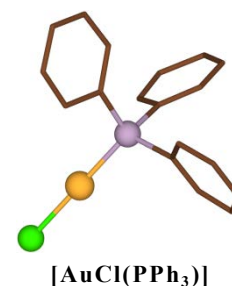
$\text{Na}_{2-x}\text{H}_x[\text{Au}(\text{tma})]$  (Myocrysin,  $\text{H}_3\text{tma} = \text{thiomalic acid}$ )は抗リウマチ薬として利用されており、直線二配位の螺旋ポリマー $\text{Cs}_2\text{Na}[\text{Au}_2(\text{tma})(\text{Htma})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が構造解析されている。<sup>27)</sup>



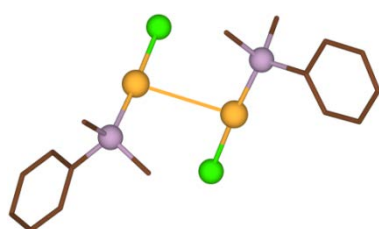
$\text{Cs}_2\text{Na}[\text{Au}_2(\text{tma})(\text{Htma})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

金(I)錯体の構造解析は多数あるが、その多くは直線二配位の単核錯体や超分子錯体を形成する。<sup>28)</sup> 1970年代、多くの直線二配位の金(I)錯体の構造解析例から、 $\text{Au}^I \cdots \text{Au}^I$ 間の相互作用が構造化学的に重要な役割を果たしていることが示された。一般にこの相互作用は  $\text{Au}-\text{Au}$ の金属結合距離(2.88 Å)よりも長く、 $\text{Au} \cdots \text{Au}$ のファンデルワールス半径の和(3.32 Å)よりも短い。<sup>29,30)</sup> 1988年に H. Schmidbaur は、*aurophilicity* という概念を導入し  $\text{Au}^I \cdots \text{Au}^I$ 間の相互作用を *aurophilic interaction* として解釈することで、金(I)錯体に見られる相互作用の役割を明らかにしている。<sup>31-33)</sup> 1980年代以降、特に触媒としての利用が注目され始め、数多くの金(I)錯体の合成と構造解析が報告されてきた。

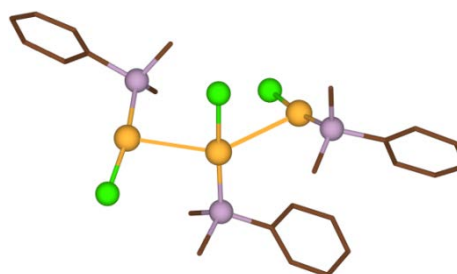
ホスファン金(I)錯体は soft なルイス塩基 P と soft なルイス酸 Au から成る。トリフェニルホスファン  $\text{PPh}_3$  を配位子とする金(I)単核錯体  $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$  は、1976年に N. C. Baenziger らにより構造解析され、その後も様々なホスファン金(I)錯体が構造解析されている。<sup>34)</sup> その中でジメチルフェニルホスファン  $\text{Me}_2\text{PPh}$  を配位子とする金(I)錯体  $[\text{AuCl}(\text{Me}_2\text{PPh})]_n$  は、固体状態で *aurophilic interaction* による二量体や三量体を形成している。<sup>35)</sup> *Aurophilic interaction* はルミネセンスで観測できるものの、水素結合と同程度の弱い相互作用(7-12 kcal/mol)であるため通常の溶液中では観測できない。しかし溶液中であっても高濃度の溶液では観測できることが報告されており、ルミネセンスは金(I)錯体における有効なキャラクタリゼーションの一つとなっている。<sup>36)</sup>



$[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$

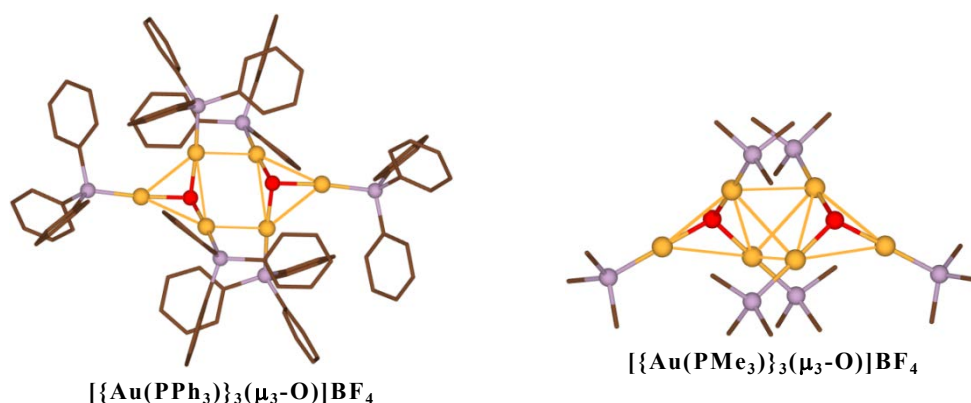


$[\text{AuCl}(\text{Me}_2\text{PPh})]_2$

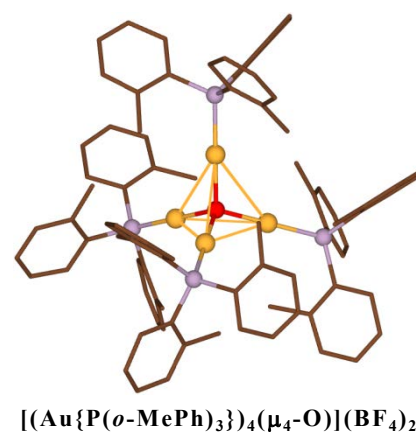


$[\text{AuCl}(\text{Me}_2\text{PPh})]_3$

多核ホスファン金(I)クラスターは、通常架橋原子としてカルコゲン(S, Se, Te)や C, N, O, P などを含む。<sup>37)</sup> 架橋酸素を含む金(I)三核クラスター $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3(\mu_3\text{-O})]^+$ は、三つの  $\text{Au}^{\text{I}}$  が作る平面三角形の面外に  $\mu_3\text{-O}$  が位置した三角錐構造であり、 $\text{Au}\cdots\text{Au}$  から成る辺が平行に *aurophilic interaction* を形成して二量化している。<sup>38)</sup> 一方嵩高さの小さい $[\{\text{Au}(\text{PMe}_3)\}_3(\mu_3\text{-O})]^+$ は同じ三角錐構造であるものの、 $\text{Au}\cdots\text{Au}$  から成る辺が直行するように *aurophilic interaction* を形成して二量化しており、ホスファン配位子の嵩高さが二量体構造に影響を及ぼすことが明らかにされている。<sup>39)</sup> また架橋硫黄を含む金(I)三核クラスター $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3(\mu_3\text{-S})]^+$ は、 $\text{BF}_4$  塩では単量体であるが  $\text{PF}_6$  塩では二量体を形成し、対アニオンの大きさもクラスター構造に影響を与える。<sup>40,41)</sup>



架橋酸素を含む金(I)三核クラスター $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3(\mu_3\text{-O})]^+$ は反応性を有しており、さらに金(I)錯体 $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ を反応させると架橋酸素を含む金(I)四核クラスター $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]^{2+}$ が形成する。<sup>42)</sup> 構造解析は $[(\text{Au}\{\text{P}(o\text{-MePh})_3\})_4(\mu_4\text{-O})](\text{BF}_4)_2$ で行われており、四つの  $\text{Au}^{\text{I}}$  が正四面体を作り、その中心に  $\mu_4\text{-O}$  が位置している。中心に位置する  $\mu_4\text{-O}$  は酸化物イオン  $\text{O}^{2-}$  であり、 $\text{O}^{2-}$  の四配位金属錯体は極めて珍しい。架橋炭素や架橋窒素を含む金(I)クラスターでは、金(I)六核クラスター $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_6(\mu_6\text{-C})]^{2+}$  や金(I)五核クラスター $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_5(\mu_5\text{-N})]^{2+}$  が構造解析されている。<sup>31,43)</sup> それぞれ正八面体構造と三方両錐構造をとっており、いずれも電子欠損型の錯体として興味深い。



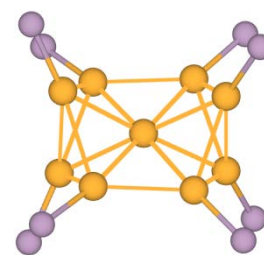
このような架橋原子を含む金(I)クラスターは、*isolobal* という概念からも注目されている。*Isolobal* とはフロンティア軌道の数やエネルギー、形、対称性、電子数が類似であることを意味する。<sup>44)</sup> 1984年に F. G. A. Stone は、多くの金(I)錯体が対応する水素化合物と *isolobal* な関係にあることを最初に指摘した。<sup>45)</sup> 現在までに、カルコゲンや C, N, O を含む金(I)クラスターとその水素化合物の *isolobal* な関係が多数明らかにされている。

### 金クラスターとポリ酸塩から成るクラスター間化合物

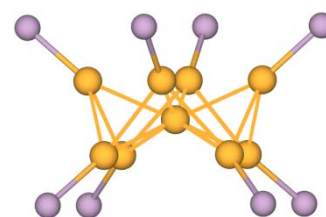
近年、無機-有機ハイブリッド超分子化合物は、貯蔵材料、分子認識メディア、非線形材料、不均一系触媒などの利用が期待されており、それらの設計、合成への関心が広がっている。<sup>46-51)</sup> このような無機-有機ハイブリッド超分子化合物の多くは、d ブロック金属イオンと有機配位子の配位結合により形成されている。通常、水素結合やアールパッキングなどの相互作用は無機、有機分子の集合に利用され、これらの分子間相互作用は超分子構造を安定化させる際に重要な役割を果たす。またイオン性の超分子化合物では、対イオンも超分子構造の安定化に影響を与える。

ナノサイズで豊富な構造をもつ金属酸化物クラスターであるポリ酸塩は、様々な超分子化合物の対アニオンとして利用されている。<sup>52,53)</sup> さらにポリ酸塩に基づいた超分子化合物が触媒作用、電気伝導率、生化学など多くの分野で盛んに研究されている。<sup>4,54-57)</sup> 単純な無機アニオンに比べて、ポリ酸塩はより大きく、多様な原子配列とより大きい電荷を持つため、より大きな細孔、チャンネル構造を形成する超分子化合物の対アニオンとして適している。このような理由から、これまでに様々なポリ酸塩を含む無機-有機ハイブリッド超分子化合物が合成されてきた。

カチオンとアニオンがどちらもクラスターから成るハイブリッド化合物は、特にクラスター間化合物とも呼ばれている。これまでに様々な金属クラスターカチオンとポリ酸アニオンから成るクラスター間化合物が報告されているが、金クラスターカチオンを含むクラスター間化合物は M. Jansen らの僅かな報告例のみである。<sup>58-62)</sup> M. Jansen らは混合原子価の金クラスターを合成し、ポリ酸塩とのイオン交換によりクラスター間化合物を合成している。金九核クラスター $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8](\text{NO}_3)_3$  と Keggin 型ポリ酸塩 $(\text{Bu}_4\text{N})_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$  の反応からは、二種類のクラスター間化合物の構造解析がされている。<sup>58)</sup> これらクラスター間化合物の形成は溶媒の種類や濃度に依存し、どちらも同じ組成 $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8][\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]$  であるが金九核クラスターカチオン $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$  の構造が異なる。一方は一つの Au の周りに八つの Au がバタフライ型に配置した  $C_2$  対称であり、もう一方はクラウン型に配置した  $D_4$  対称である。金九核クラスターカチオンの形と大きさが異なるため、これらクラスター間化合物はそれぞれ NaCl 型と CsCl 型にパッキングされている。



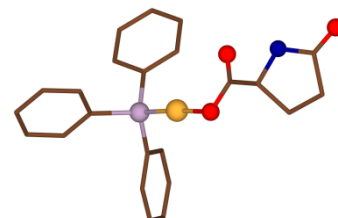
Butterfly type



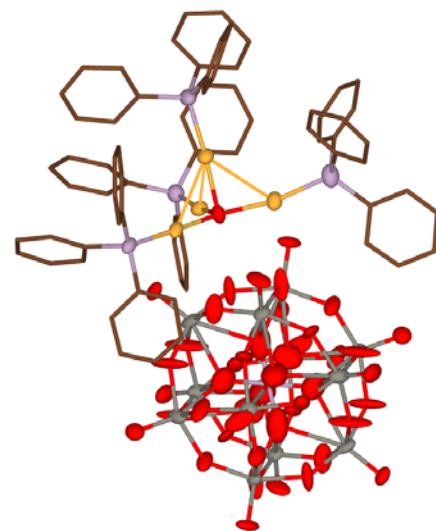
Crown type

一方で当研究室では、これまでに様々な銀(I)錯体や金(I)錯体の研究を行っている。その中で hard 性の O 原子と soft 性の P 原子の両方を含む銀(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体と金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体は、弱い Ag–O 結合や Au–O 結合をもつため容易に他の配位子との交換が起こることが分かっている。平成 20 年度、南波麻里沙はポリ酸塩の Brønsted 酸性を利用し、銀(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体や金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体との反応から銀(I)錯体や金(I)錯体を対カチオンとする新規ポリ酸塩の合成を試みた。<sup>63)</sup> 金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体  $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$ <sup>64)</sup> (Hpyrrld = 2-pyrrolidone-5-carboxylic acid) と Keggin 型ポリ酸塩  $\text{Na}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  の反応を詳細に検討し、新たにホスファン金(I)四核クラスターを対カチオンとする Keggin 型ポリ酸塩  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$  の合成と構造解析に成功した。金(I)四核クラスターカチオン中には、溶媒として用いた  $\text{H}_2\text{O}$  またはポリ酸塩の結晶水に由来する架橋酸素  $\mu_4\text{-O}$  が含まれていた。H. Schmidbaur らの報告している架橋酸素を含む金(I)四核クラスター  $[(\text{Au}\{\text{P}(\text{o-MePh})_3\})_4(\mu_4\text{-O})]^{2+}$  とは類似した構造をもつが、その対称性は異なる ( $C_{3v}$  対称と  $T_d$  対称)。これはポリ酸アニオンとの相互作用により歪められた結果であり、金(I)四核クラスターの構造には柔軟性があることを示していた。<sup>33)</sup> また歪められることでエネルギー的には不利になるが、それを打ち消すように三本の *aurophilic interaction* (約 3 Å) を形成していた。

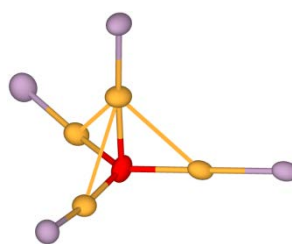
これまでに報告されている金クラスターカチオンを含むクラスター間化合物は、いずれも別途合成した金クラスターとポリ酸塩の反応から得られている。一方でポリ酸塩を介したクラスター化では、カルボン酸配位子の脱離により生成した金(I)単核種がポリ酸塩上で直接クラスターを形成する点で大きく異なる。またポリ酸塩に依存した反応であるため用いるポリ酸塩に応じて様々な金クラスターが形成する可能性があり、全く新しい金クラスターの合成法となり得た。



$[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$



Partial structure of  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$



Structure of  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]^{2+}$

## Objective

本研究では、ポリ酸塩を介した新たな金(I)クラスターカチオン種の形成と構造解析を目的としている。本論文の構成は以下の通りとなっている。

第一章では、金(I)/カルボン酸/ $\text{PPh}_3$ 系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の free acid 型との反応から、架橋酸素  $\mu_4\text{-O}$  を含むホスファン金(I)四核クラスターカチオンを形成させ、構造解析を行った。Keggin 型ポリ酸塩の骨格金属に W と Mo を用い、形成する金(I)クラスターカチオン種はポリ酸塩の骨格金属の影響を受けないことを明らかにした。

第二章では、ポリ酸塩の acidity の影響を調べることを目的に、金(I)/カルボン酸/ $\text{PPh}_3$ 系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の Na 塩との反応から、架橋酸素  $\mu_4\text{-O}$  を含む金(I)四核クラスターと架橋酸素  $\mu_3\text{-O}$  を含む金(I)三核クラスターが連結したホスファン金(I)七核クラスターカチオンを形成させ、構造解析を行った。この結果から、ポリ酸塩の acidity が金(I)クラスターカチオン種の形成に影響を及ぼすことを明らかにした。

第三章では、ポリ酸塩の負電荷の影響を調べることを目的に、金(I)/カルボン酸/ $\text{PPh}_3$ 系錯体とヘテロ原子 Al および B の Keggin 型ポリ酸塩の free acid 型との反応から、金(I)四核クラスターカチオンに加え、ポリ酸アニオンの稜共有 O 原子上に金(I)単核ユニットが結合したクラスター間化合物を形成させ、構造解析を行った。溶液中では金(I)四核クラスターカチオンと金(I)単核ユニットの間で速い交換が起こっており、ポリ酸アニオンに結合した金(I)単核ユニットは金(I)四核クラスター形成の過渡的状态を示唆していた。

第四章では、ホスファン配位子の影響を調べることを目的に、フェニル基の *p*-位を置換した金(I)/カルボン酸/ $\text{P}(p\text{-RPh})_3$ 系錯体(R = Me, F, Cl)と Keggin 型ポリ酸塩の free acid 型との反応から、 $\mu\text{-OH}$  基で架橋された金(I)二核錯体が *aurophilic interaction* で二量化したホスファン金(I)二核錯体二量体カチオンを形成させ、構造解析を行った。*p*-位の置換基によって金(I)二核錯体二量体の構造が異なり、ホスファン配位子も金(I)クラスターカチオン種の形成に影響を及ぼすことを明らかにした。

第五章では、金(I)二核錯体二量体カチオン種の形成に対するポリ酸塩の負電荷の影響を調べることを目的に、金(I)/カルボン酸/ $\text{P}(p\text{-RPh})_3$ 系錯体(R = F, Cl)とヘテロ原子 Si の Keggin 型モリブドポリ酸塩の free acid 型との反応から、金(I)二核錯体二量体カチオンに加え、ポリ酸アニオンの稜共有 O 原子上に金(I)単核ユニットが結合したクラスター間化合物を形成させ、構造解析を行った。金(I)二核錯体二量体カチオン種の形成に対しても、ポリ酸塩の稜共有 O 原子が重要な役割をもつことを明らかにした。

第六章では、フェニル基の *m*-位を置換した金(I)/カルボン酸/ $\text{P}(m\text{-RPh})_3$ 系錯体(R = Me, F)と様々な Keggin 型ポリ酸塩の free acid 型との反応から、金(I)四核クラスターカチオンや金(I)二核錯体二量体カチオンを形成させ、構造解析を行った。フェニル基の置換基だけでなく、置換位置も金(I)クラスターカチオン種の形成に影響を及ぼすことを明らかにした。

**Chapter 1*****Synthesis and Structure of Tetraphosphanegold(I)oxonium Cluster Cations Formed in the Presence of POMs***

この章は、論文

“Intercluster Compound between a Tetrakis{triphenylphosphinegold(I)}oxonium Cation and a Keggin Polyoxometalate (POM): Formation during the Course of Carboxylate Elimination of a Monomeric Triphenylphosphinegold(I) Carboxylate in the Presence of POMs”

K. Nomiya, T. Yoshida, Y. Sakai, A. Nanba, S. Tsuruta, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8247–8254.  
に記述された内容を中心に構成されている。

***Abstract***

ソフト性の P 原子を配位供与原子とするホスファン配位子とハード性の O 原子を配位供与原子とするカルボン酸配位子を含む単核の金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体は、弱い Au–O 結合を持つため容易にカルボン酸配位子の脱離が起こる。<sup>64)</sup> 本研究ではこのような単核の金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体のカルボン酸配位子の脱離を、Keggin 型ポリ酸塩の free acid 型存在下で行うことでホスファン金(I)四核クラスターカチオンが形成することを見出し、その構造を明らかにした。

一般に貴金属クラスターカチオンとポリ酸アニオンから成るクラスター間化合物の合成は、別途合成した貴金属クラスターとポリ酸塩のカチオン交換反応により得られている。<sup>58–62)</sup> 一方でカルボン酸配位子の脱離によるポリ酸塩をテンプレートとした金(I)単核種のクラスター化では、金(I)単核種がポリ酸塩上で直接クラスター化してクラスター間化合物を形成する点で大きく異なっている。この反応はポリ酸塩に強く依存した反応であり、新しい金(I)クラスターカチオン種の合成法となり得る可能性がある。

本章では金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体と様々な Keggin 型ポリ酸塩の free acid 型との反応を行い、金(I)四核クラスターをカウンターカチオンとする Keggin 型ポリ酸塩の合成法、結晶構造、各種キャラクタリゼーションの結果について報告する。

**1-1. Reagents / Analytical Procedures***Reagents**ISOTEC:*

Dimethyl-*d*<sub>6</sub>-sulfoxide (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO

*Wako:*

Dichloromethane CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Diethyl ether Et<sub>2</sub>O

Ethanol EtOH

H<sub>3</sub>[α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·7H<sub>2</sub>O は文献<sup>65,66</sup>)を、H<sub>4</sub>[α-SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·10H<sub>2</sub>O は文献<sup>67</sup>)を、  
H<sub>3</sub>[α-PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·14H<sub>2</sub>O, H<sub>4</sub>[α-SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·12H<sub>2</sub>O は文献<sup>66</sup>)をそれぞれ参考に合成した。  
[Au(*RS*-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)]は文献<sup>64</sup>)を参考に合成した。

*Analytical Procedures**Complete Elemental Analysis:*

Mikroanalytisches Labor Pascher (Remagen, Germany)

*CHN Elemental Analysis:*

PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer

*TG/DTA:*

Rigaku Thermo Plus 2 series TG/DTA TG 8120  
under air, room temperature to 500 °C, 4 °C/min.

*FT-IR:*

Jasco FT/IR-4100 Spectrometer  
KBr disks, under air, room temperature

*Solid-state Cross-Polarization Magic-Angle-Spinning (CPMAS) NMR:*

JEOL JNM-ECP 300 FT-NMR spectrometer  
<sup>29</sup>Si (59.71 MHz) 6 mm o.d. rotors, polydimethylsilane ( $\delta = -34.0$ , external standard)  
<sup>31</sup>P (121.00 MHz) 6 mm o.d. rotors, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ( $\delta = 1.6$ , external standard)

*Solution NMR:*

JEOL JNM-ECP 500 FT-NMR spectrometer  
<sup>1</sup>H (500.00 MHz) 5 mm o.d. tubes, TMS ( $\delta = 0$ , internal standard)  
<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (202.00 MHz) 5 mm o.d. tubes, 25% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aq. ( $\delta = 0$ , external standard)

*X-Ray Crystallography:*

Bruker AXS SMART APEX CCD diffractometer (Mo-K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å)  
mounted on cryoloops using liquid paraffin, cooled by N<sub>2</sub> gas  
direct methods (SHELXS-97), full-matrix least-squares procedure on F<sup>2</sup> (SHELXL-97)



## 1-2. Synthesis

1-2-1.  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 4\text{EtOH}$ 

## Procedure:

- ①  $\text{H}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (M.W. = 3006.14) 0.301 g (0.100 mmol)を EtOH :  $\text{H}_2\text{O}$  = 5 : 1 混合溶媒 30 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ② 別途、 $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$  (M.W. = 587.37) 0.352 g (0.600 mmol)を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  50 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ③ ②に①を静かに加えた。
- ④ 密閉して暗所・室温で静置した。 (五日後、淡黄色透明柱状結晶析出)
- ⑤ メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu\text{m}$ )で回収した。 (結晶性を失い、暗黄白色粉体)
- ⑥ EtOH,  $\text{Et}_2\text{O}$  20 mL で各 2 回洗浄した。
- ⑦ 凍結乾燥を 2 h.行った。 (暗黄白色粉体)

Properties: 暗黄白色粉体。

DMSO, DMF に可溶。  $\text{H}_2\text{O}$ , EtOH,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  に不溶。

Yield: 0.242 g (42.1%)

$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 4\text{EtOH}$  (M.W. = 11497.41)での計算値。

## Characterization

## Complete Elemental Analysis:

	C	H	N	O	P	W	Au	Total
Found	23.18	1.67	<0.1	11.9	3.52	38.1	20.6	98.97
Calcd.	23.34	1.77	—	12.06	3.78	38.45	20.60	100.00

Calcd.  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 3.5\text{EtOH} = \text{C}_{223}\text{H}_{201}\text{O}_{86.5}\text{P}_{14}\text{W}_{24}\text{Au}_{12}$   
(0.21% weight loss at R.T. at  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  Torr overnight, Calcd. for 0.5EtOH: 0.20%)

## TG/DTA:

R.T.–215.5 °C までに EtOH に基づく 1.50%の重量減。

$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 4\text{EtOH}$ : 1.60%

*FT-IR:*

1479(m), 1437(s), 1331(w), 1311(w), 1180(vw), 1165(vw), 1103(m), 1080(m),  
1026(vw), 982(m), 949(w), 895(m), 816(vs), 746(vs), 712(s), 692(vs), 594(m), 544(vs),  
501(vs)  $\text{cm}^{-1}$

*Solid-state CPMAS  $^{31}\text{P}$  NMR (R.T.):*

$\delta$  -14.6, 15.3, 25.8 ppm

*Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 24.5 °C):*

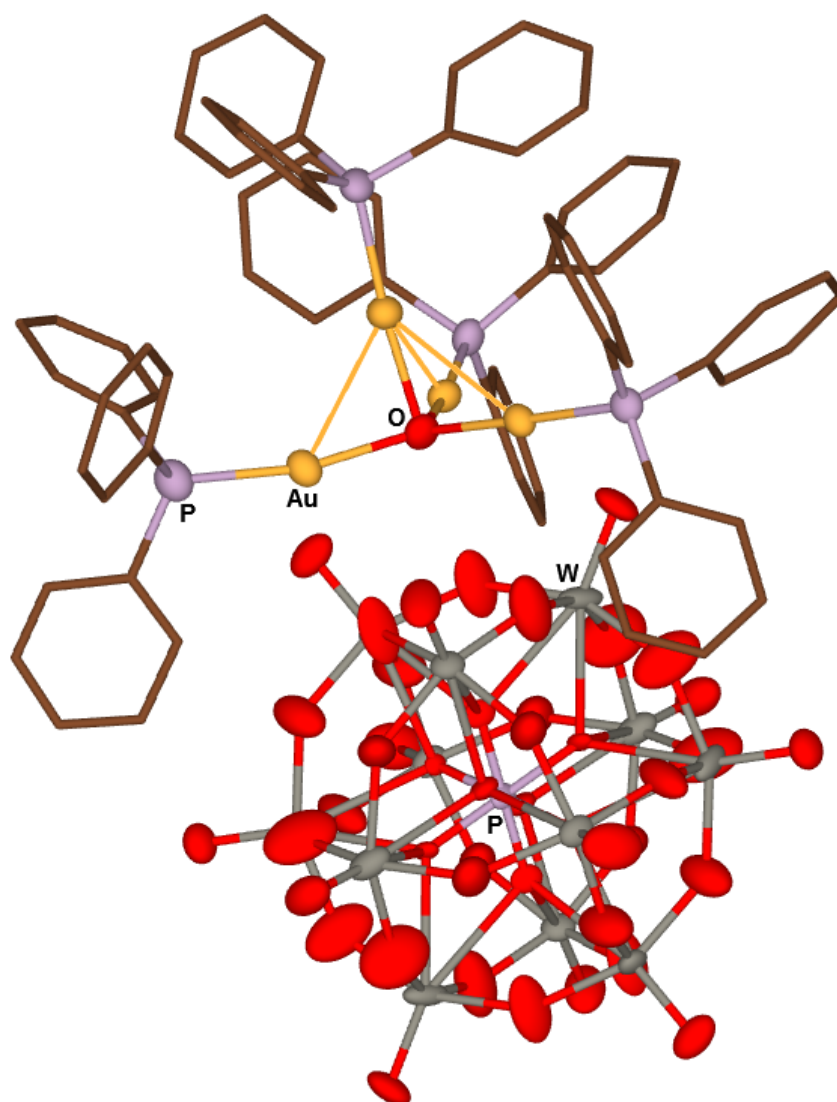
$\delta$  -14.79, 24.87 ppm

*Solution  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 23.1 °C):*

$\delta$  1.09 (t,  $J = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  solvate),  
3.38 (q,  $J = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  solvate),  
7.38–7.55 (m, *Ph*) ppm

*X-Ray Crystallography:*

Crystal data and structure refinement for $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 4\text{EtOH}$		
Empirical formula	C224 H204 Au12 O87 P14 W24	
Formula weight	11497.45	
Temperature	90 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Rhombohedral	
Space group	R-3	
Unit cell dimensions	a = 53.192(5) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 53.192(5) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 17.100(3) Å	$\gamma = 120^\circ$
Volume	41902(10) Å <sup>3</sup>	
Z	6	
Density (calculated)	2.734 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	16.262 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	31068	
Crystal size	0.20 × 0.12 × 0.06 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	0.77 to 28.28°	
Index ranges	-70 ≤ h ≤ 70, -70 ≤ k ≤ 70, -21 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	113869	
Independent reflections	21612 [R(int) = 0.0882]	
Completeness to theta = 28.28°	93.5%	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.4420 and 0.1394	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	21612 / 726 / 1074	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.978	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0559, wR2 = 0.1613	
R indices (all data)	R1 = 0.0843, wR2 = 0.1723	
Largest diff. peak and hole	11.013 and -2.169 e.Å <sup>-3</sup>	



Structure of  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 4\text{EtOH}$

1-2-2.  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ *Procedure:*

- ①  $\text{H}_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (M.W. = 3058.31) 0.306 g (0.100 mmol)を EtOH :  $\text{H}_2\text{O}$  = 5 : 1 混合溶媒 30 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ② 別途、 $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$  (M.W. = 587.37) 0.470 g (0.800 mmol)を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  50 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ③ ②に①を静かに加えた。
- ④ 密閉して暗所・室温で静置した。 (五日後、淡黄色透明ブロック状結晶析出)
- ⑤ メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu\text{m}$ )で回収した。 (結晶性を失い、暗黄白色粉体)
- ⑥ EtOH,  $\text{Et}_2\text{O}$  20 mL で各 2 回洗浄した。
- ⑦ 凍結乾燥を 2 h.行った。 (暗黄白色粉体)

*Properties:* 暗黄白色粉体。

DMSO, DMF に可溶。  $\text{H}_2\text{O}$ , EtOH,  $\text{Et}_2\text{O}$  に不溶。

*Yield:* 0.335 g (50.6%)

$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M.W. = 6616.23)での計算値。

*Characterization**Complete Elemental Analysis:*

	C	H	N	O	Si	P	W	Au	Total
Found	25.72	1.81	<0.1	10.4	0.36	3.53	33.0	23.9	98.72
Calcd.	26.28	1.84	—	10.21	0.43	3.77	33.53	23.95	100.01

Calcd.  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] = \text{C}_{144}\text{H}_{120}\text{O}_{42}\text{Si}_1\text{P}_8\text{W}_{12}\text{Au}_8$

(0.43% weight loss at R.T. at  $10^{-3}\text{-}10^{-4}$  Torr overnight, Calcd. for  $2\text{H}_2\text{O}$ : 0.54%)

*TG/DTA:*

R.T.-131.5 °C までに  $\text{H}_2\text{O}$  に基づく 0.37%の重量減。

$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ : 0.27%

*FT-IR:*

1585(vw), 1574(vw), 1481(w), 1437(s), 1333(vw), 1311(vw), 1182(vw), 1161(vw),  
1101(m), 1070(vw), 1011(w), 997(w), 970(s), 920(vs), 883(m), 800(vs), 746(s), 712(m),  
692(s), 617(vw), 544(s), 511(m)  $\text{cm}^{-1}$

*Solid-state CPMAS  $^{31}\text{P}$  NMR (R.T.):*

$\delta$  19.2, 25.1 ppm

*Solid-state CPMAS  $^{29}\text{Si}$  NMR (R.T.):*

$\delta$  -83.1 ppm

*Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 24.4 °C):*

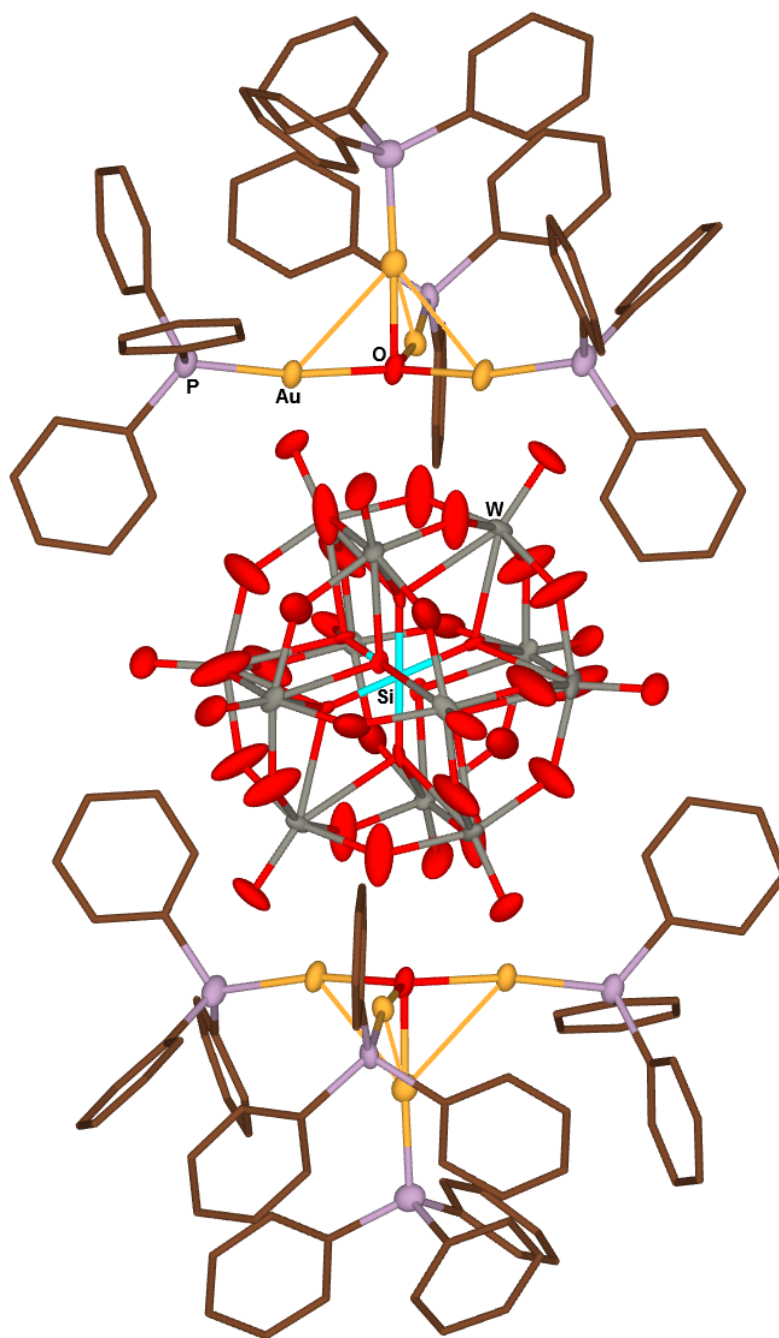
$\delta$  24.76 ppm

*Solution  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 23.0 °C):*

$\delta$  7.38–7.57 (m, Ph) ppm

*X-Ray Crystallography:*

Crystal data and structure refinement for $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Empirical formula	C144 H124 Au8 O44 P8 Si W12
Formula weight	6616.21
Temperature	90 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	$a = 28.6060(16)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 19.0414(16)$ Å $\beta = 107.659(2)^\circ$ $c = 32.434(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	16834(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	2.610 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	15.253 mm <sup>-1</sup>
F(000)	11976
Crystal size	0.16 × 0.13 × 0.09 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.30 to 28.33°
Index ranges	-38 ≤ h ≤ 38, -25 ≤ k ≤ 16, -43 ≤ l ≤ 43
Reflections collected	78656
Independent reflections	20950 [R(int) = 0.0437]
Completeness to theta = 28.33°	99.8%
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.3406 and 0.1940
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	20950 / 2610 / 997
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.159
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0549, wR2 = 0.1386
R indices (all data)	R1 = 0.0671, wR2 = 0.1476
Largest diff. peak and hole	12.767 and -3.048 e.Å <sup>-3</sup>



Structure of  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



1-2-3.  $[\{Au(PPh_3)\}_4(\mu_4-O)]_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 3EtOH$ *Procedure:*

- ①  $H_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}] \cdot 14H_2O$  (M.W. = 2077.45) 0.208 g (0.100 mmol)を EtOH :  $H_2O$  = 5 : 1 混合溶媒 30 mL に溶解した。 (黄色透明溶液)
- ② 別途、 $[Au(RS-pyrrld)(PPh_3)]$  (M.W. = 587.37) 0.352 g (0.600 mmol)を  $CH_2Cl_2$  50 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ③ ②に①を静かに加えた。
- ④ 密閉して暗所・室温で静置した。 (五日後、黄色透明柱状結晶析出)
- ⑤ メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu m$ )で回収した。 (結晶性を失い、暗黄色粉体)
- ⑥ EtOH,  $Et_2O$  20 mL で各 2 回洗浄した。
- ⑦ 凍結乾燥を 2 h.行った。 (暗黄色粉体)

*Properties:* 暗黄白色粉体。

DMSO, DMF に可溶。  $H_2O$ , EtOH,  $Et_2O$  に不溶。

*Yield:* 0.234 g (50.1%)

$[\{Au(PPh_3)\}_4(\mu_4-O)]_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 3EtOH$  (M.W. = 9341.74)での計算値。

*Characterization**Complete Elemental Analysis:*

	C	H	N	O	P	Mo	Au	Total
Found	28.36	2.07	<0.1	14.8	4.51	25.1	25.1	99.94
Calcd.	28.48	2.11	—	14.68	4.65	24.71	25.36	99.99

Calcd.  $[\{Au(PPh_3)\}_4(\mu_4-O)]_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 2.5EtOH = C_{221}H_{195}O_{85.5}P_{14}Mo_{24}Au_{12}$   
(0.20% weight loss at R.T. at  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  Torr overnight, Calcd. for 0.5EtOH: 0.25%)

*TG/DTA:*

R.T.–260.6 °C までに EtOH に基づく 1.57%の重量減。

$[\{Au(PPh_3)\}_4(\mu_4-O)]_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 3EtOH$ : 1.48%

*FT-IR:*

1479(m), 1435(m), 1333(w), 1311(w), 1184(vw), 1161(vw), 1101(w), 1061(m),  
1026(vw), 999(vw), 957(s), 877(m), 804(vs), 742(s), 712(s), 690(vs), 615(s), 544(vs),  
499(vs), 459(s)  $\text{cm}^{-1}$

*Solid-state CPMAS  $^{31}\text{P}$  NMR (R.T.):*

$\delta$  -3.1, 25.5 ppm

*Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 24.3 °C):*

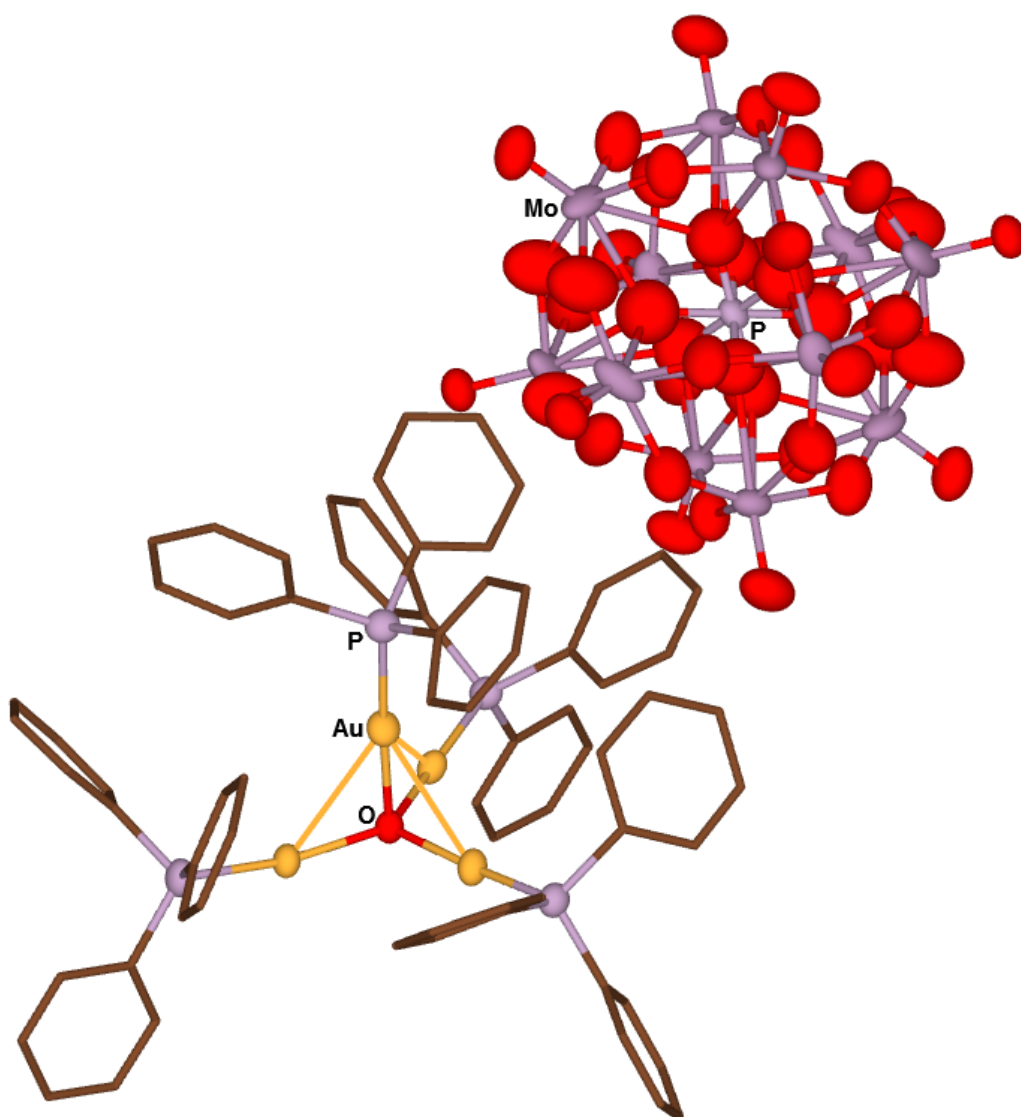
$\delta$  -3.27, 25.21 ppm

*Solution  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 23.1 °C):*

$\delta$  1.09 (t,  $J = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  solvate),  
3.38 (q,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  solvate),  
7.40–7.57 (m, *Ph*) ppm

*X-Ray Crystallography:*

Crystal data and structure refinement for $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 3\text{EtOH}$	
Empirical formula	C216 H180 Au12 Mo24 O83 P14
Formula weight	9203.34
Temperature	90 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	$a = 16.8045(14)$ Å $\alpha = 96.073(2)^\circ$ $b = 26.176(2)$ Å $\beta = 95.669(2)^\circ$ $c = 32.556(3)$ Å $\gamma = 91.248(2)^\circ$
Volume	14163(2) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	2.158 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	7.358 mm <sup>-1</sup>
F(000)	8612
Crystal size	0.23 × 0.19 × 0.03 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	0.63 to 28.36°
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -34 ≤ k ≤ 34, -43 ≤ l ≤ 43
Reflections collected	169499
Independent reflections	70226 [R(int) = 0.0676]
Completeness to theta = 28.36°	99.1%
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.8095 and 0.2824
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	70226 / 2088 / 3226
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.023
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1253, wR2 = 0.3149
R indices (all data)	R1 = 0.1705, wR2 = 0.3503
Largest diff. peak and hole	16.813 and -17.021 e.Å <sup>-3</sup>



Structure of  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 3\text{EtOH}$

1-2-4.  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_2[\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ *Procedure:*

- ①  $\text{H}_4[\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (M.W. = 2039.54) 0.101 g (0.050 mmol)を EtOH :  $\text{H}_2\text{O}$  = 5 : 1 混合溶媒 15 mL に溶解した。 (黄色透明溶液)
- ② 別途、 $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$  (M.W. = 587.37) 0.235 g (0.400 mmol)を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  25 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ③ ②に①を静かに加えた。
- ④ 密閉して暗所・室温で静置した。 (五日後、黄色透明ブロック状結晶析出)
- ⑤ メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu\text{m}$ )で回収した。 (結晶性を失い、黄色粉体)
- ⑥ EtOH,  $\text{Et}_2\text{O}$  20 mL で各 2 回洗浄した。
- ⑦ 凍結乾燥を 2 h.行った。 (黄色粉体)

*Properties:* 黄色粉体。

DMSO に可溶。EtOH,  $\text{Et}_2\text{O}$  に不溶。

*Yield:* 0.142 g (51.1%)

$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_2[\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M.W. = 5561.43)での計算値。

*Characterization**CHN Elemental Analysis:*

	C	H	N	O	Si	P	Mo	Au
Found	30.93	2.53	0.13					
Calcd.	31.10	2.25	—	12.66	0.51	4.46	20.70	28.33
Calcd. $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_2[\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{144}\text{H}_{124}\text{O}_{44}\text{Si}_1\text{P}_8\text{Mo}_{12}\text{Au}_8$								

*TG/DTA:*

R.T.–113.8 °C までに  $\text{H}_2\text{O}$  に基づく 0.57%の重量減。

$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_2[\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0.65%

*FT-IR:*

1585(w), 1573(w), 1480(m), 1436(s), 1332(vw), 1310(vw), 1182(vw), 1161(vw),  
1102(m), 1070(vw), 1027(vw), 997(w), 984(w), 942(s), 902(vs), 866(m), 797(vs),  
746(s), 712(m), 692(s), 617(w), 543(s), 510(s), 451(w)  $\text{cm}^{-1}$

*Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 26.6 °C):*

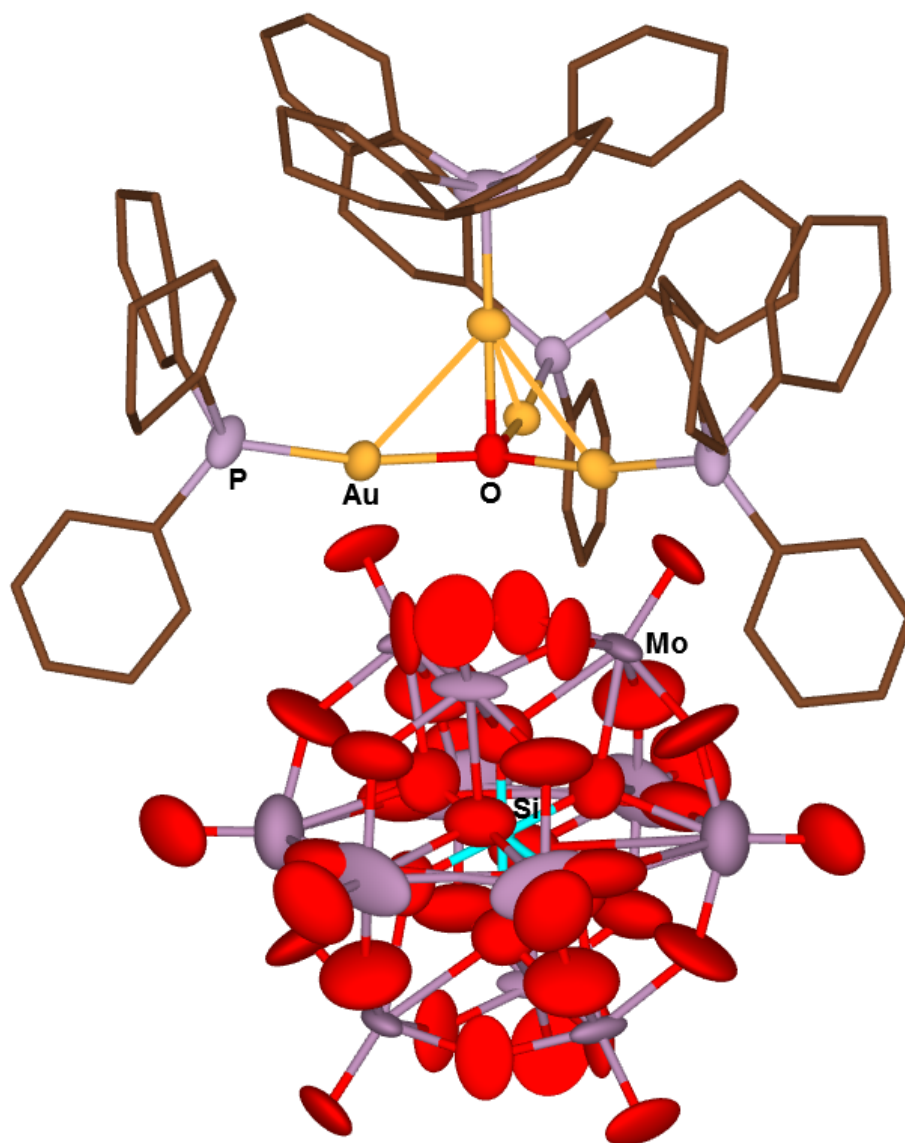
$\delta$  25.08 ppm

*Solution  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 26.0 °C):*

$\delta$  7.40–7.58 (m, *Ph*) ppm

*X-Ray Crystallography:*

Crystal data and structure refinement for $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_2[\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Empirical formula	C144 H120 Au8 Mo12 O42 P8 Si
Formula weight	5525.26
Temperature	100 K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	I2/m
Unit cell dimensions	$a = 16.2330(14)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 18.9927(16)$ Å $\beta = 105.709(2)^\circ$ $c = 28.205(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	8371.2(13) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	2.192 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	7.996 mm <sup>-1</sup>
F(000)	5180
Crystal size	0.12 × 0.11 × 0.10 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.31 to 28.32°
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -25 ≤ k ≤ 25, -37 ≤ l ≤ 37
Reflections collected	39827
Independent reflections	10731 [R(int) = 0.0349]
Completeness to theta = 28.32°	99.8%
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.5019 and 0.4471
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10731 / 2381 / 710
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.706
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1077, wR2 = 0.3570
R indices (all data)	R1 = 0.1188, wR2 = 0.3715
Largest diff. peak and hole	11.754 and -10.320 e.Å <sup>-3</sup>



Structure of  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_4\}_2(\mu_4\text{-O})_2][\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$



## 1-3. Results and Discussion

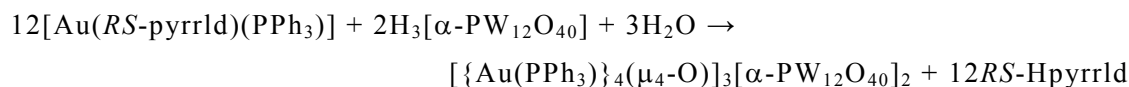
## Abbreviation:

$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 4\text{EtOH}$	<b>Au<sub>4</sub>-PW</b>
$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<b>Au<sub>4</sub>-SiW</b>
$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 3\text{EtOH}$	<b>Au<sub>4</sub>-PMo</b>
$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_2[\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<b>Au<sub>4</sub>-SiMo</b>

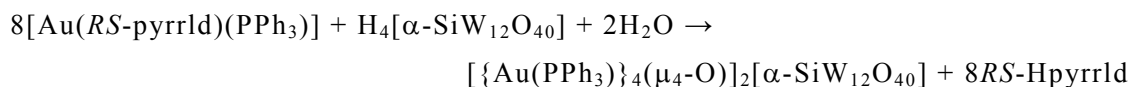
## Experiment

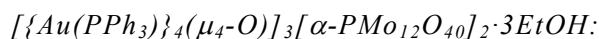
 $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 4\text{EtOH}$ :

金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(*RS*-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)]をジクロロメタンに溶解した溶液に、ヘテロ原子 P の Keggin 型ポリ酸塩 H<sub>3</sub>[α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·7H<sub>2</sub>O をエタノール : 純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液を、モル比が 6 : 1 となるように加え、液液拡散法で反応させることで淡黄色透明柱状結晶を得た(収率 41.7%)。

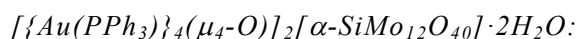
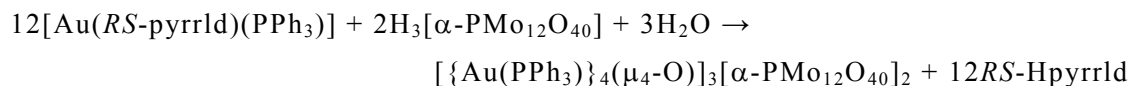
 $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(*RS*-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)]をジクロロメタンに溶解した溶液に、ヘテロ原子 Si の Keggin 型ポリ酸塩 H<sub>4</sub>[α-SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·10H<sub>2</sub>O をエタノール : 純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液を、モル比が 8 : 1 となるように加え、液液拡散法で反応させることで淡黄色透明ブロック状結晶を得た(収率 50.6%)。

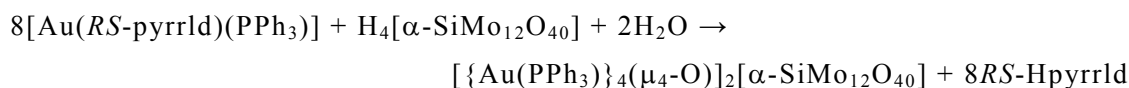




金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(*RS*-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)]をジクロロメタンに溶解した溶液に、ヘテロ原子 P の Keggin 型モリブドポリ酸塩 H<sub>3</sub>[α-PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·14H<sub>2</sub>O をエタノール : 純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液を、モル比が 6 : 1 となるように加え、液液拡散法で反応させることで黄色透明柱状結晶を得た(収率 50.1%)。



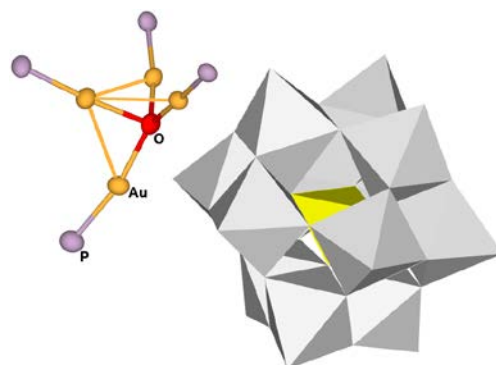
金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(*RS*-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)]をジクロロメタンに溶解した溶液に、ヘテロ原子 Si の Keggin 型モリブドポリ酸塩 H<sub>4</sub>[α-SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·12H<sub>2</sub>O をエタノール : 純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液を、モル比が 8 : 1 となるように加え、液液拡散法で反応させることで黄色透明ブロック状結晶を得た(収率 51.1%)。



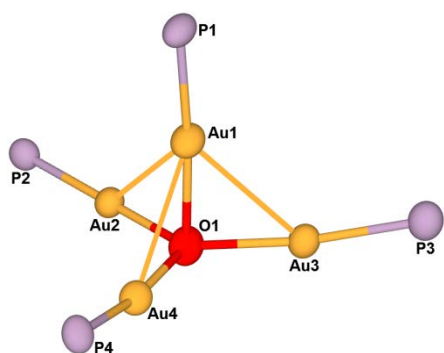
## X-Ray Crystallography

$[\{Au(PPh_3)\}_4(\mu_4-O)]_3[\alpha-PW_{12}O_{40}]_2 \cdot 4EtOH$  (CCDC 766432):

架橋酸素  $\mu_4-O$  を含むホスファン金(I)四核クラスターをカウンターカチオンとする Keggin 型ポリ酸塩であり、金(I)四核クラスターカチオンとポリ酸アニオンの間には結合が無いイオン結晶を形成していた。金(I)四核クラスターカチオンはポリ酸アニオンとの相互作用のため  $C_{3v}$  対称に近く、H. Schmidbaur らの報告している  $T_d$  対称の金(I)四核クラスターカチオン<sup>42)</sup>とは僅かに異なっていた。 $C_{3v}$  対称で不利になるエネルギーを、三本の **aurophilic interaction** を形成することで打ち消していると考えられる。溶媒和の EtOH は全元素分析, TG/DTA,  $^1H$  NMR から決定しているが、構造解析では **disorder** のためアサインできなかった。またポリ酸アニオンは全体が **disorder** していた。



Polyhedral representation

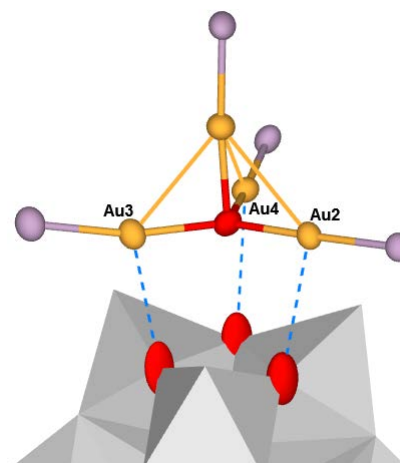
Structure of  $[\{Au(PPh_3)\}_4(\mu_4-O)]^{2+}$ 

## Bond Lengths (Å)

Au1...Au2	2.9728(11)
Au1...Au3	2.9302(9)
Au1...Au4	2.9836(11)

## Bond Angles (°)

Au2-O1-Au3	130.1(5)
Au2-O1-Au4	112.7(5)
Au3-O1-Au4	117.1(5)

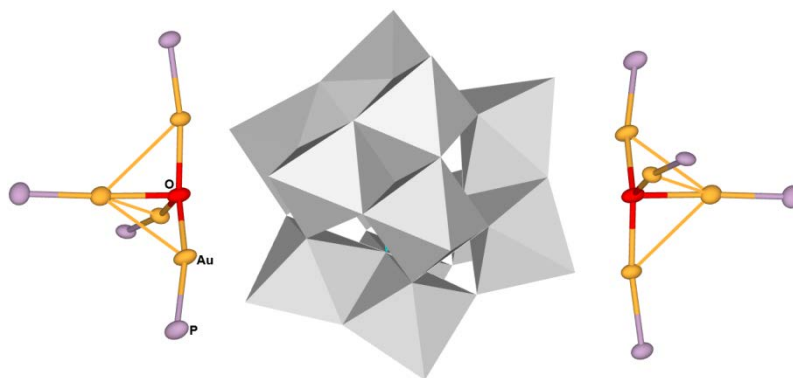
 $Au_4 \cdots O_{POM}$  interactions

## Interactions (Å)

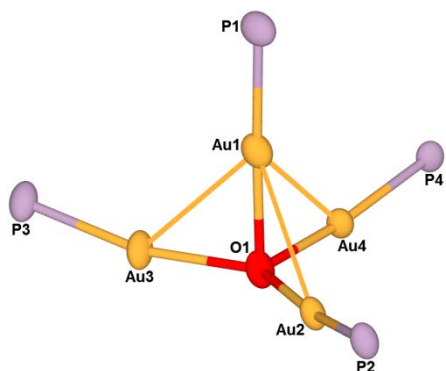
Au2...O9	3.336
Au3...O16	3.108
Au4...O21	3.203

$[\{Au(PPh_3)\}_4(\mu_4-O)]_2[\alpha-SiW_{12}O_{40}] \cdot 2H_2O$  (CCDC 766433):

架橋酸素 $\mu_4-O$ を含むホスファン金(I)四核クラスターをカウンターカチオンとする Keggin 型ポリ酸塩であった。金(I)四核クラスターカチオンの対称性はポリ酸アニオンとの相互作用のため  $C_{3v}$  対称に近かった。これは **Au<sub>4</sub>-PW** と同様の構造であった。また結晶水を二つアサインした。ポリ酸アニオンは全体が disorder していた。

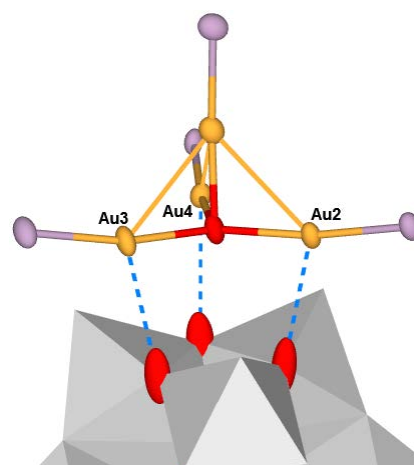


Polyhedral representation



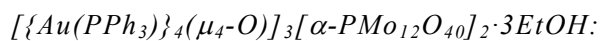
Structure of  $[\{Au(PPh_3)\}_4(\mu_4-O)]^{2+}$

Bond Lengths (Å)	
Au1...Au2	2.9607(7)
Au1...Au3	2.8931(7)
Au1...Au4	2.9186(6)
Bond Angles (°)	
Au2-O1-Au3	132.5(4)
Au2-O1-Au4	116.0(4)
Au3-O1-Au4	111.1(4)

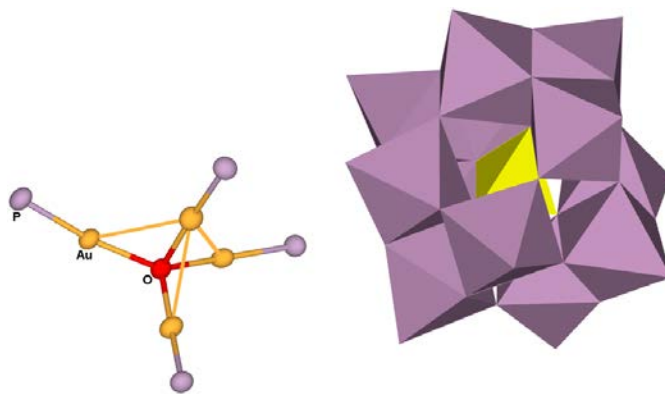


$Au_4 \cdots O_{POM}$  interactions

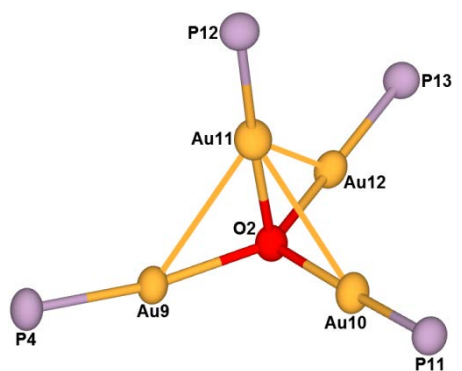
Interactions (Å)	
Au2...O12	2.975
Au3...O14	3.025
Au4...O15	3.049



架橋酸素 $\mu_4-O$ を含むホスファン金(I)四核クラスターをカウンターカチオンとする Keggin 型モリブドポリ酸塩であった。 $Au_4-PW$  と比べ、金(I)四核クラスターカチオンはより歪んだ構造をとっていた。溶媒和の EtOH は全元素分析, TG/DTA,  $^1H$  NMR から決定しているが、構造解析ではアサインできなかった。またポリ酸アニオンは全体が disorder していた。結晶学的データが非常に悪く CCDC number は取得していない。



Polyhedral representation

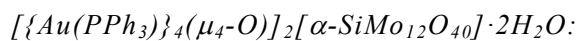
Structure of  $[\{Au(PPh_3)\}_4(\mu_4-O)]^{2+}$ 

Bond Lengths (Å)

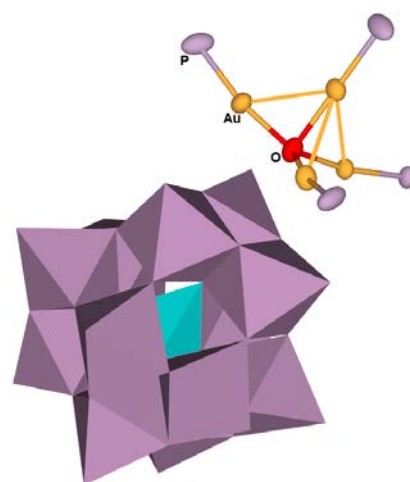
Au9... Au11	2.9581(12)
Au10... Au11	2.9455(12)
Au11... Au12	2.9800(11)

Bond Angles (°)

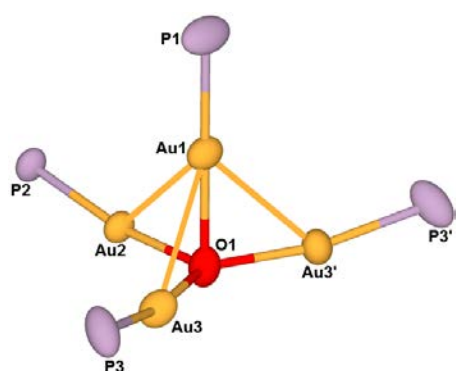
Au9-O2-Au10	107.4(6)
Au9-O2-Au12	139.6(7)
Au10-O2-Au12	113.0(6)



架橋酸素  $\mu_4-O$  を含むホスファン金(I)四核クラスターをカウンターカチオンとする Keggin 型モリブドポリ酸塩であった。金(I)四核クラスターカチオンの対称性はポリ酸アニオンとの相互作用のため  $C_{3v}$  対称に近かった。これは  $Au_4-PW$  や  $Au_4-SiW$  と同様の構造であった。ポリ酸アニオンは全体が disorder しており、さらにフェニル基の disorder により結晶学的データが悪いため CCDC number は取得していない。



Polyhedral representation

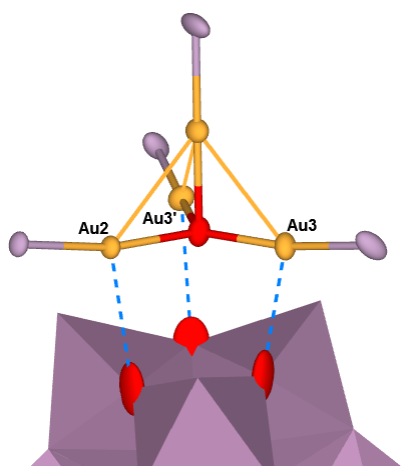
Structure of  $[\{Au(PPh_3)\}_4(\mu_4-O)]^{2+}$ 

## Bond Lengths (Å)

Au1... Au2	2.9205(10)
Au1... Au3	2.9229(8)
Au3... Au3'	2.9230(8)

## Bond Angles (°)

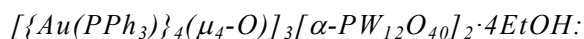
Au2-O1-Au3	113.1(3)
Au3-O1-Au3'	133.7(7)

 $Au_4 \cdots O_{POM}$  interactions

## Interactions (Å)

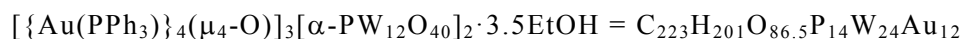
Au2... O7	3.08
Au3... O6	2.906

## Complete Elemental Analysis, CHN Elemental Analysis and TG/DTA

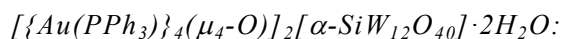


単結晶 X 線構造解析で確認された組成に、溶媒和として 3.5 個の EtOH を加えた組成で実測値と計算値が一致した。Found の Total は 100% に近く、全ての元素が分析されている。測定前の一昼夜真空乾燥により 0.21% の重量減が観測され、これは 0.5 個の EtOH (0.20%) に相当する。これらを合わせた 4 個の EtOH は、大気圧下で測定した TG/DTA の結果と対応していた。

	C	H	N	O	P	W	Au	Total
Found	23.18	1.67	<0.1	11.9	3.52	38.1	20.6	98.97
Calcd.	23.34	1.77	—	12.06	3.78	38.45	20.60	100.00

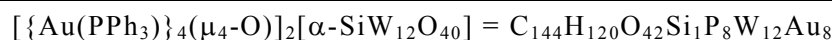


Weight loss	1.50% below 215.8 °C
Calcd.	1.60% for 4EtOH

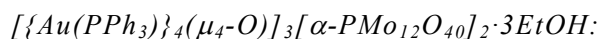


単結晶 X 線構造解析で確認された組成から H<sub>2</sub>O を除いた組成で実測値と計算値が一致した。Found の Total は 100% に近く、全ての元素が分析されている。測定前の一昼夜真空乾燥により 0.43% の重量減が観測され、これは 2 個の H<sub>2</sub>O (0.54%) に相当する。2 個の H<sub>2</sub>O は、大気圧下で測定した TG/DTA の結果とほぼ対応していた。

	C	H	N	O	Si	P	W	Au	Total
Found	25.72	1.81	<0.1	10.4	0.36	3.53	33.0	23.9	98.72
Calcd.	26.28	1.84	—	10.21	0.43	3.77	33.53	23.95	100.01

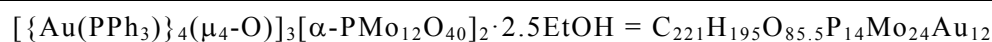


Weight loss	0.37% below 144.4 °C
Calcd.	0.27% for 1H <sub>2</sub> O



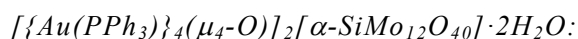
単結晶 X 線構造解析で確認された組成に、溶媒和として EtOH を 2.5 個加えた組成で実測値と計算値が一致した。Found の Total は 100% に近く、全ての元素が分析されている。測定前の一昼夜真空乾燥により 0.20% の重量減が観測され、これは 0.5 個の EtOH (0.25%) に相当する。これらを合わせた 3 個の EtOH は、大気圧下で測定した TG/DTA の結果と対応していた。

	C	H	N	O	P	Mo	Au	Total
Found	28.36	2.07	<0.1	14.8	4.51	25.1	25.1	99.94
Calcd.	28.48	2.11	—	14.68	4.65	24.71	25.36	99.99



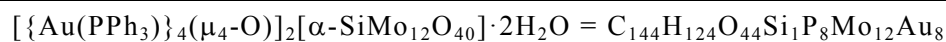
Weight loss	1.57% below 260.6 °C
-------------	----------------------

Calcd.	1.48% for 3EtOH
--------	-----------------



単結晶 X 線構造解析で確認された組成に、H<sub>2</sub>O を 2 個加えた組成で実測値と計算値が一致した。2 個の H<sub>2</sub>O は、大気圧下で測定した TG/DTA の結果と対応していた。

	C	H	N	O	Si	P	Mo	Au
Found	30.93	2.53	0.13					
Calcd.	31.10	2.25	—	12.66	0.51	4.46	20.70	28.33



Weight loss	0.57% below 113.8 °C
-------------	----------------------

Calcd.	0.65% for 2H <sub>2</sub> O
--------	-----------------------------

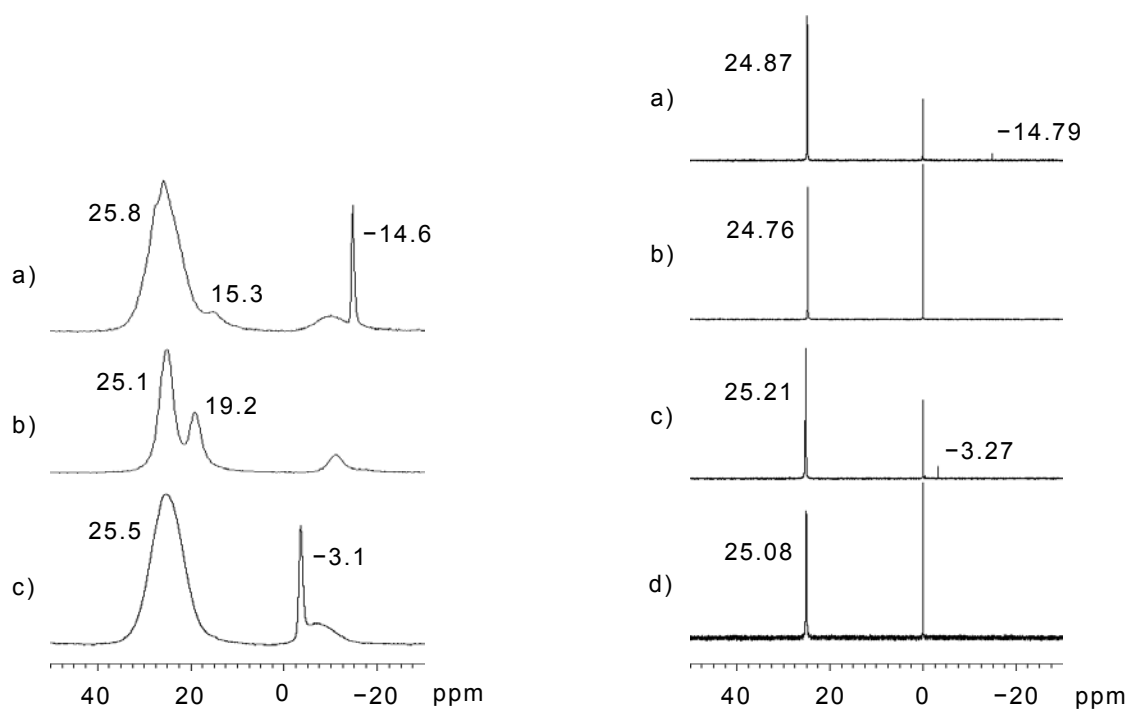


*Solid-State CPMAS  $^{31}\text{P}$  and Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR:*

固体状態では、**Au<sub>4</sub>-PW** と **Au<sub>4</sub>-SiW** のホスフェン配位子に基づくピークは二本線ピークで観測された。これは構造解析で確認された非等価な P と対応しており、25.5 ppm 付近のピークは金(I)四核クラスターカチオン中の底面の三つの Au に配位した P、17.0 ppm 付近のピークは金(I)四核クラスターカチオン中の頂点の Au に配位した P に対応する。一方 **Au<sub>4</sub>-PMo** は歪んだ構造のため全ての P が非等価になり、ブロードな一本線ピークで観測された。

DMSO-*d*<sub>6</sub> 中では、25.0 ppm 付近に一本線ピークで観測された。溶液中では金(I)四核クラスターカチオンの運動性のために平均化されたと考えられる。またこれらの chemical shift はいずれも H. Schmidbaur らの報告している *T<sub>d</sub>* 対称の  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})](\text{BF}_4)_2$  ( $\delta = 25.4$  ppm in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )<sup>42)</sup> とは僅かに異なり、溶液中でもポリ酸アニオンの影響があると思われる。

**Au<sub>4</sub>-PW** と **Au<sub>4</sub>-PMo** のポリ酸アニオンに基づくピークは、固体状態および DMSO-*d*<sub>6</sub> 中のいずれにおいても一本線ピークで観測され、 $\alpha$ -Keggin 型骨格を維持していた。



Solid-state CPMAS  $^{31}\text{P}$  (left) and Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (right) NMR spectra

a) **Au<sub>4</sub>-PW**, b) **Au<sub>4</sub>-SiW**, c) **Au<sub>4</sub>-PMo**, d) **Au<sub>4</sub>-SiMo**

*FT-IR:*

全ての化合物で *RS-pyrrld*<sup>-</sup> の C=O 伸縮振動に基づく振動バンドが消失しており、脱離を確認した。 $\alpha$ -Keggin 型ポリ酸骨格に基づく振動バンドには変化がなかった。これは <sup>31</sup>P NMR の結果とも対応している。

	C=O	X-O	M-O
<b>Au<sub>4</sub>-PW</b>	—	1080	982, 895, 816
<b>Au<sub>4</sub>-SiW</b>	—	920	970, 883, 800
<b>Au<sub>4</sub>-PMo</b>	—	1061	957, 877, 804
<b>Au<sub>4</sub>-SiMo</b>	—	902	942, 866, 797

*Solution <sup>1</sup>H NMR:*

全ての化合物で *RS-pyrrld*<sup>-</sup> に基づくピークが消失しており、脱離を確認した。これは FT-IR の結果とも対応している。**Au<sub>4</sub>-PW** と **Au<sub>4</sub>-PMo** では溶媒和の EtOH に基づくピークが観測された。

	EtOH	Ph
<b>Au<sub>4</sub>-PW</b>	1.09(t), 3.39(q)	7.38–7.55(m)
<b>Au<sub>4</sub>-SiW</b>	—	7.38–7.57(m)
<b>Au<sub>4</sub>-PMo</b>	1.09(t), 3.39(q)	7.40–7.57(m)
<b>Au<sub>4</sub>-SiMo</b>	—	7.40–7.58(m)

t: triplet, q: quartet, m: multiplet

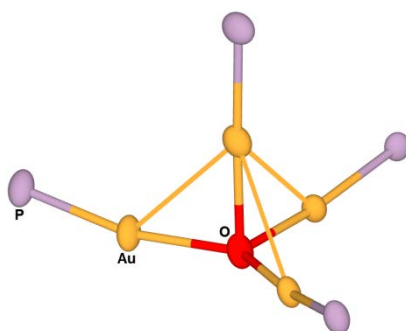
### 1-4. Conclusion

金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(*RS*-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)]とヘテロ原子 P の Keggin 型ポリ酸塩の free acid 型 H<sub>3</sub>[α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·7H<sub>2</sub>O との反応から、架橋酸素 μ<sub>4</sub>-O を含むホスファン金(I)四核クラスターをカウンターカチオンとする Keggin 型ポリ酸塩 [{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)]<sub>3</sub>[α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub>·4EtOH を形成させた。この反応はポリ酸塩存在下でのみ起こり、ポリ酸塩に強く依存していた。

金(I)四核クラスターカチオン [{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)]<sup>2+</sup>は、結晶構造中でポリ酸アニオンとの相互作用により C<sub>3v</sub> 対称をとっていた。H. Schmidbaur らの金(I)四核クラスター [{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> は T<sub>d</sub> 対称である。<sup>42)</sup> このことから金(I)四核クラスターの構造には柔軟性があり、C<sub>3v</sub> 対称では不利になるエネルギーを *aurophilic interaction* を形成することで打ち消していると考えられる。

固体状態の <sup>31</sup>P NMR は、Au<sub>4</sub>-PW および Au<sub>4</sub>-SiW では非等価な P を反映した二本線ピークが観測された。溶液中の <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR では、金(I)四核クラスターカチオンの運動性のためにいずれも一本線ピークで観測された。また H. Schmidbaur らの報告している T<sub>d</sub> 対称の金(I)四核クラスターとは *chemical shift* が僅かに異なり、溶液中でもポリ酸アニオンの影響を受けていると考えられる。

ヘテロ原子 Si の Keggin 型ポリ酸塩 H<sub>4</sub>[α-SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·10H<sub>2</sub>O やヘテロ原子 P の Keggin 型モリブドポリ酸塩 H<sub>3</sub>[α-PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·14H<sub>2</sub>O、ヘテロ原子 Si の Keggin 型モリブドポリ酸塩 H<sub>4</sub>[α-SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·12H<sub>2</sub>O では、いずれも架橋酸素 μ<sub>4</sub>-O を含む金(I)四核クラスターカチオンが形成された。架橋酸素 μ<sub>4</sub>-O を含む金(I)四核クラスターカチオン種の形成には、Keggin 型ポリ酸塩の電荷(3-と 4-)や骨格金属(W と Mo)が影響しないことを明らかにした。



Tetragold(I)oxonium cluster cation

## Chapter 2

**Synthesis and Structure of a Heptaphosphane-gold(I)dioxonium Cluster Cation Formed in the Presence of POM**

この章は、論文

“Novel intercluster compound between a heptakis{triphenylphosphine-gold(I)}dioxonium cation and an  $\alpha$ -Keggin polyoxometalate anion”

T. Yoshida, K. Nomiya, S. Matsunaga, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 10085–10090.

に記述された内容を中心に構成されている。

**Abstract**

第一章では金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の free acid 型との反応を行い、いずれも架橋酸素  $\mu_4$ -O を含む金(I)四核クラスターカチオンが形成された。この反応系はこれまでに無い全く新しい反応系であり、またポリ酸塩に依存した反応であることからポリ酸塩の効果を調べることは興味深い。

本研究ではポリ酸塩の acidity の影響を調べるため、ヘテロ原子 P の Keggin 型ポリ酸の Na 塩を用いて金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体のカルボン酸配位子の脱離とクラスター化を行い、新たに架橋酸素  $\mu_4$ -O と  $\mu_3$ -O の二つを含むホスファン金(I)七核クラスターカチオンを形成させた。金(I)七核クラスターカチオンは、架橋酸素  $\mu_4$ -O を含む金(I)四核クラスターと架橋酸素  $\mu_3$ -O を含む金(I)三核クラスターが *aurophilic interaction* で連結した構造であった。ポリ酸塩の acidity 以外は同じ条件で反応させており、ポリ酸塩の acidity が金(I)単核種のクラスター化に影響を与えることを明らかにした。また架橋カルコゲン元素を含む金(I)七核クラスターの合成と構造解析例はこれまでに無く、ポリ酸塩をテンプレートとしたクラスター化により初めて形成される。

本章では金(I)七核クラスターをカウンターカチオンとする Keggin 型ポリ酸塩の合成法、結晶構造、各種キャラクターゼーションの結果について報告する。

**2-1. Reagents / Analytical Procedures***Reagents**ISOTEC:*

Dimethyl-*d*<sub>6</sub>-sulfoxide (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO

*Wako:*

Dichloromethane CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Diethyl ether Et<sub>2</sub>O

Ethanol EtOH

Na<sub>3</sub>[α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·9H<sub>2</sub>O は文献<sup>67)</sup>を参考に合成した。

[Au(*RS*-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)]は文献<sup>64)</sup>を参考に合成した。

*Analytical Procedures**CHN Elemental Analysis:*

PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer

*TG/DTA:*

Rigaku Thermo Plus 2 series TG/DTA TG 8120  
under air, room temperature to 500 °C, 4 °C/min.

*FT-IR:*

Jasco FT/IR-4100 Spectrometer  
KBr disks, under air, room temperature

*Solid-state Cross-Polarization Magic-Angle-Spinning (CPMAS) NMR:*

JEOL JNM-ECP 300 FT-NMR spectrometer  
<sup>31</sup>P (121.00 MHz) 6 mm o.d. rotors, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (δ = 1.6, external standard)

*Solution NMR:*

JEOL JNM-ECP 500 FT-NMR spectrometer  
<sup>1</sup>H (500.00 MHz) 5 mm o.d. tubes, TMS (δ = 0, internal standard)  
<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (202.00 MHz) 5 mm o.d. tubes, 25% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aq. (δ = 0, external standard)

*X-Ray Crystallography:*

Bruker AXS SMART APEX CCD diffractometer (Mo-Kα, λ = 0.71069 Å)  
mounted on cryoloops using liquid paraffin, cooled by N<sub>2</sub> gas  
direct methods (SHELXS-97), full-matrix least-squares procedure on F<sup>2</sup> (SHELXL-97)

## 2-2. Synthesis

2-2-1.  $[\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})\}\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3(\mu_3\text{-O})\}][\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{EtOH}$ 

## Procedure:

- ①  $\text{Na}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (M.W. = 3108.12) 0.249 g (0.080 mmol)を EtOH :  $\text{H}_2\text{O}$  = 2 : 1 混合溶媒 60 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ② 別途、 $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$  (M.W. = 587.37) 0.329 g (0.560 mmol)を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  40 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ③ ②に①を静かに加えた。
- ④ 密閉して暗所・室温で静置した。 (五日後、淡黄色透明ブロック状結晶析出)
- ⑤ メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu\text{m}$ )で回収した。 (結晶性を失い、淡黄白色粉体)
- ⑥ EtOH,  $\text{Et}_2\text{O}$  20 mL で各 2 回洗浄した。
- ⑦ 凍結乾燥を 2 h.行った。 (淡黄白色粉体)

Properties: 淡黄白色粉体。

DMSO, DMF に可溶。  $\text{H}_2\text{O}$ , EtOH,  $\text{Et}_2\text{O}$  に不溶。

Yield: 0.249 g (50.5%)

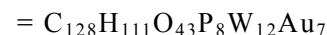
$[\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})\}\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3(\mu_3\text{-O})\}][\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{EtOH}$  (M.W. = 6169.89)での計算値。

## Characterization

## CHN Elemental Analysis:

	C	H	N	O	P	W	Au
Found	25.04	1.44	0.13				
Calcd.	24.92	1.81	—	11.15	4.02	35.76	22.35

Calcd.  $[\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})\}\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3(\mu_3\text{-O})\}][\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{EtOH}$



## TG/DTA:

R.T. -213.7 °C までに EtOH に基づく 1.05%の重量減。

$[\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})\}\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3(\mu_3\text{-O})\}][\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{EtOH}$ : 0.75%

*FT-IR:*

1585(w), 1573(w), 1479(w), 1436(s), 1331(w), 1309(w), 1183(vw), 1162(vw), 1101(m),  
1078(s), 1027(vw), 977(vs), 895(s), 816(vs), 742(s), 711(m), 689(s), 617(w), 595(w),  
538(m), 508(s)  $\text{cm}^{-1}$

*Solid-state CPMAS  $^{31}\text{P}$  NMR (R.T.):*

$\delta$  -14.2, 24.6 ppm

*Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 24.5 °C):*

$\delta$  -14.92, 24.46 ppm

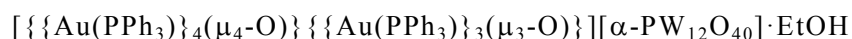
*Solution  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 23.6 °C):*

$\delta$  1.09 (t,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  solvate),  
3.39 (q,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  solvate),  
7.31–7.51 (m, *Ph*) ppm

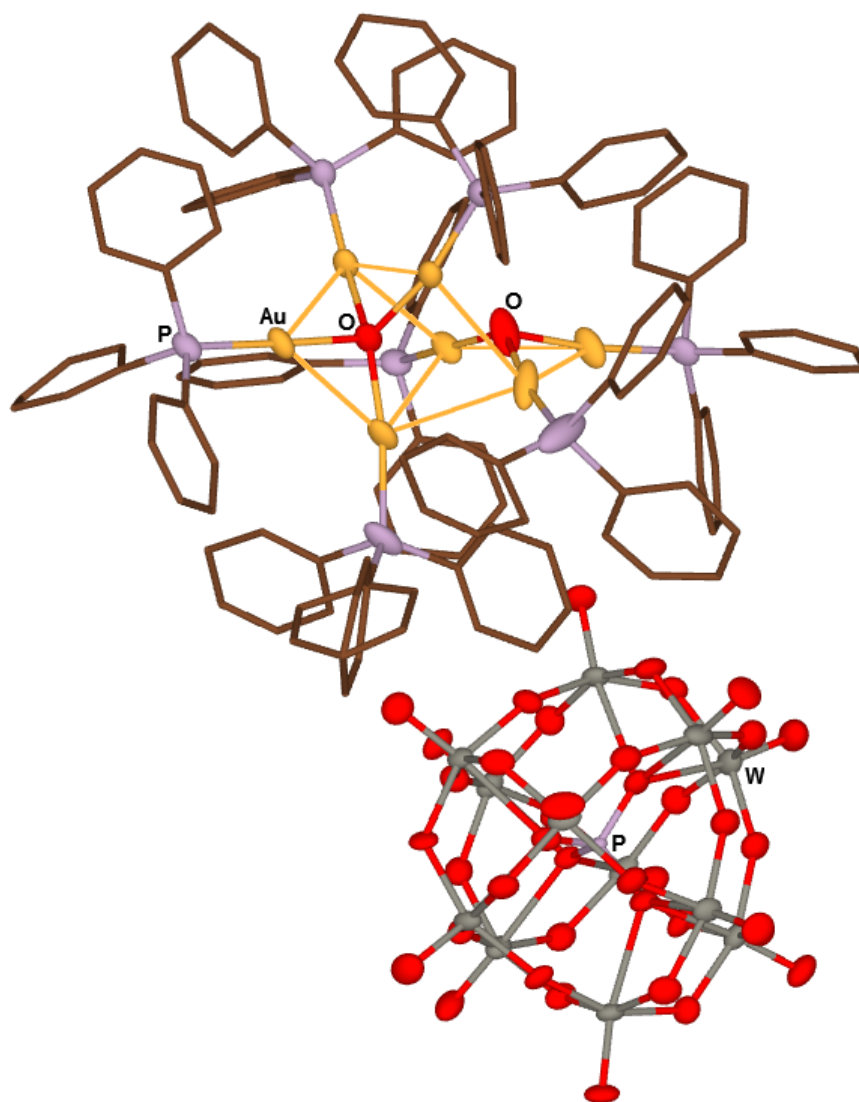


*X-Ray Crystallography:*

Crystal data and structure refinement for



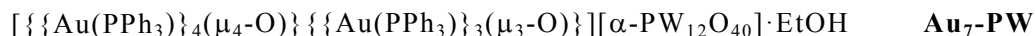
Empirical formula	C128 H111 Au7 O43 P8 W12	
Formula weight	6169.89	
Temperature	90 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 16.2752(14) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 39.606(3) Å	$\beta = 99.623(2)^\circ$
	c = 25.931(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	16480(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	2.487 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	14.683 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	11136	
Crystal size	0.21 × 0.20 × 0.16 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	0.95 to 27.50°	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -45 ≤ k ≤ 51, -32 ≤ l ≤ 33	
Reflections collected	156542	
Independent reflections	37798 [R(int) = 0.0596]	
Completeness to theta = 27.50°	99.8%	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.2022 and 0.1485	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	37798 / 5154 / 1793	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.049	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0496, wR2 = 0.1213	
R indices (all data)	R1 = 0.0660, wR2 = 0.1279	
Largest diff. peak and hole	7.472 and -7.807 e.Å <sup>-3</sup>	



Structure of  $[\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})\}\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3(\mu_3\text{-O})\}][\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{EtOH}$

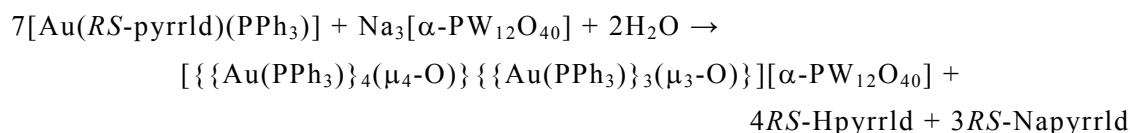
### 2-3. Results and Discussion

#### Abbreviation:



#### Experiment:

金(I)/カルボン酸/ホスフィン系錯体[Au(*RS*-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)]をジクロロメタンに溶解した溶液に、ヘテロ原子 P の Keggin 型ポリ酸塩の Na 塩 Na<sub>3</sub>[α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·9H<sub>2</sub>O をエタノール : 水 = 2 : 1 混合溶媒に溶解した溶液を、モル比が 7 : 1 となるように加え、液液拡散法で反応させることで淡黄色透明ブロック状結晶を得た(収率 50.5%)。

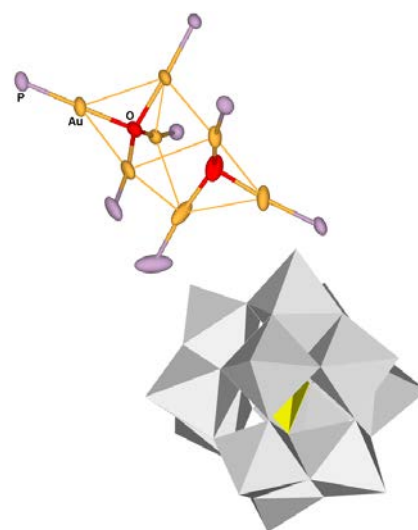


この反応は溶媒量には依存せず、ポリ酸塩の溶液としてエタノール : 水 = 5 : 1 の混合溶媒を用いても同様の反応が進行する。収率が低下(10.2%)するものの結晶の質が良いため、構造解析にはこの反応条件で得た淡黄色透明ブロック状結晶を用いている。

#### X-Ray Crystallography

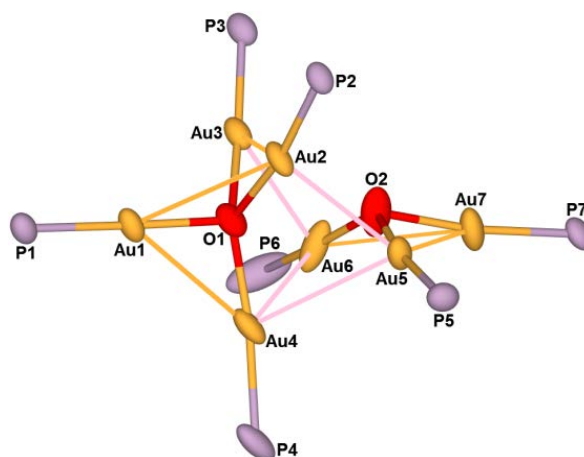
$[\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})\}\{\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3(\mu_3\text{-O})\}][\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot \text{EtOH}$  (CCDC 867542):

架橋酸素 μ<sub>4</sub>-O と μ<sub>3</sub>-O の二つを含むホスファン金(I)七核クラスターをカウンターカチオンとする Keggin 型ポリ酸塩であった。金(I)七核クラスターカチオンとポリ酸アニオンの間には結合が無く、イオン結晶だった。結晶構造中では金(I)七核クラスターカチオンとポリ酸アニオンが 1 : 1 の NaCl 型に近いパッキングをしていた。溶媒和の EtOH は CHN 元素分析, TG/DTA, <sup>1</sup>H NMR から決定しているが、構造解析では disorder のためアサインできなかった。



Polyhedral representation

金(I)七核クラスターカチオン中には、計九本の *aurophilic interaction* が確認された。その構造は、架橋酸素 $\mu_4$ -O を含む金(I)四核クラスターと架橋酸素 $\mu_3$ -O を含む金(I)三核クラスターが四本の *aurophilic interaction* で連結した構造であった。Isolobal の観点から見ると、金(I)七核クラスターは  $H_7O_2^{3+}$  に対応し、その構造は  $H_4O^{2+}$  と  $H_3O^+$  が連結しているとみなすことができる。架橋元素を含む金(I)七核クラスターの構造はこれまでに報告例が無く、全く新しい構造である。また一つのフェニル基が disorder していた。



Structure of  $[\{\{Au(PPh_3)\}_4(\mu_4-O)\}\{\{Au(PPh_3)\}_3(\mu_3-O)\}]^{3+}$

---

Bond Lengths (Å)

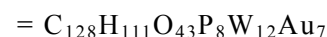
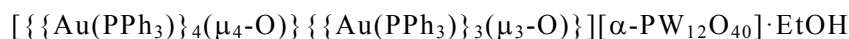
Inter-Au $\cdots$ Au		Intra-Au $\cdots$ Au	
Au1 $\cdots$ Au2	3.1381(6)	Au2 $\cdots$ Au5	3.1028(6)
Au1 $\cdots$ Au4	3.1790(7)	Au3 $\cdots$ Au6	3.0936(7)
Au2 $\cdots$ Au3	2.9581(6)	Au4 $\cdots$ Au5	3.2428(6)
Au5 $\cdots$ Au7	3.0456(7)	Au4 $\cdots$ Au6	3.2732(7)
Au6 $\cdots$ Au7	3.0545(7)		

---

*CHN Elemental Analysis and TG/DTA:*

単結晶 X 線構造解析で確認された組成に、溶媒和として 1 個の EtOH を加えた組成で実測値と計算値が一致した。1 個の EtOH は、大気圧下で測定した TG/DTA の結果と対応していた。

	C	H	N	O	P	W	Au
Found	24.97	1.39	0.10				
Calcd.	24.92	1.81	—	11.15	4.02	35.76	22.35



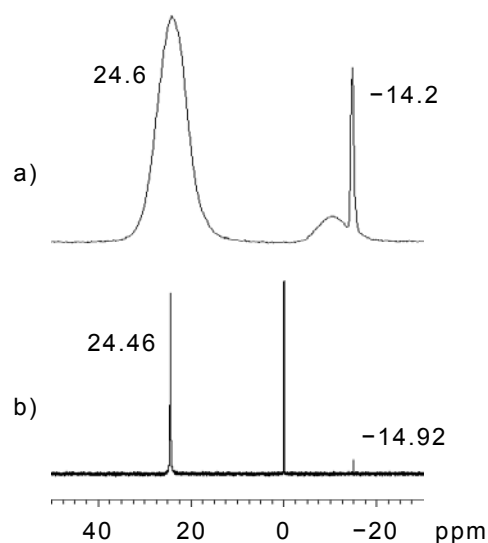
Weight loss	1.05% below 213.7 °C
Calcd.	0.75% for 1EtOH

*Solid-State CPMAS  $^{31}\text{P}$  and Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR:*

固体状態では、ホスファン配位子に基づくピークはブロードな一本線ピークで観測された。構造解析から全ての P は非等価であったものの、P 周りの環境に大きな差が無いためブロードな一本線として観測されたと考えられる。

DMSO- $d_6$  中では、ホスファン配位子に基づくピークは固体状態とほぼ同じ chemical shift の一本線ピークで観測された。溶液中では金(I)七核クラスターカチオンの運動性のため平均化されたと考えられる。この chemical shift は、第一章で明らかにした金(I)四核クラスターカチオンと約 0.4 ppm の差が見られたことから、溶液中でも金(I)七核クラスターの構造を保っていると思われる。

ポリ酸アニオンに基づくピークは、固体状態および DMSO- $d_6$  中のいずれにおいても一本線ピークで観測され、 $\alpha$ -Keggin 型骨格を維持していた。



a) Solid-state, b) in DMSO- $d_6$

*FT-IR:*

*RS-pyrrld*<sup>-</sup>の C=O 伸縮振動に基づく振動バンドが消失しており、脱離を確認した。  
 $\alpha$ -Keggin 型ポリ酸骨格に基づく振動バンドには変化がなかった。これは <sup>31</sup>P NMR の結果とも対応している。

	C=O	P-O	W-O
<b>Au<sub>7</sub>-PW</b>	—	1078	977, 895, 816

*Solution <sup>1</sup>H NMR:*

*RS-pyrrld*<sup>-</sup>に基づくピークが消失しており、脱離を確認した。これは FT-IR の結果とも対応している。また溶媒和の EtOH に基づくピークが観測された。

	EtOH	Ph
<b>Au<sub>7</sub>-PW</b>	1.09(t), 3.39(q)	7.31–7.51(m)

t: triplet, q: quartet, m: multiplet

## 2-4. Conclusion

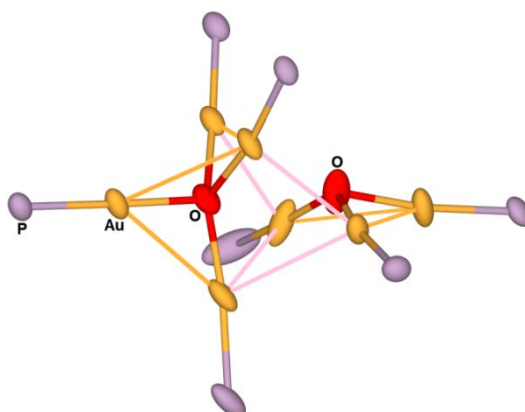
金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(*RS*-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)]とヘテロ原子 P の Keggin 型ポリ酸の Na 塩 Na<sub>3</sub>[α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·9H<sub>2</sub>O との反応から、架橋酸素 μ<sub>4</sub>-O と μ<sub>3</sub>-O の二つを含むホスファン金(I)七核クラスターをカウンターカチオンとする Keggin 型ポリ酸塩 [{{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)}}{{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)}}][α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·EtOH を形成させた。用いるポリ酸塩の acidity 以外は同じ条件で反応させており、ポリ酸塩の acidity が金(I)単核種のクラスター化に影響を与えることを明らかにした。

金(I)七核クラスターカチオン [{{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)}}{{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)}}]<sup>3+</sup> は、架橋酸素 μ<sub>4</sub>-O を含む金(I)四核クラスター [{{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)}}]<sup>2+</sup> と架橋酸素 μ<sub>3</sub>-O を含む金(I)三核クラスター [{{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)}}]<sup>+</sup> が *aurophilic interaction* で連結した構造であった。架橋カルコゲン元素を含む金(I)七核クラスターはこれまでに報告例が無く、全く新しい構造である。

Isolobal の観点からみると、金(I)七核クラスターは H<sub>7</sub>O<sub>2</sub><sup>3+</sup> に対応し、その構造は H<sub>4</sub>O<sup>2+</sup> と H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> が連結しているとみなすことができる。これは H<sub>4</sub>O<sup>2+</sup> と H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> が相互作用し得ることを示唆しており、Isolobal の関係からも金(I)七核クラスターは興味深い。

固体状態の <sup>31</sup>P NMR は、全ての P が非等価であるものの、それぞれの P 周りの環境に大きな差が無いためにブロードな一本線として観測された。溶液中の <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR では、金(I)七核クラスターカチオンの運動性のために固体状態とほぼ同じ chemical shift の一本線で観測された。第一章で明らかにした金(I)四核クラスターカチオンの chemical shift とも僅かに異なり、ポリ酸塩の存在する溶液中で金(I)七核クラスターの構造を保っていると考えられる。

金(I)七核クラスターはポリ酸塩をテンプレートとしたクラスター化により初めて形成され、金(I)クラスターの新しい合成法となり得る可能性を見出した。



Heptagold(I)dioxonium cluster cation

## Chapter 3

***Synthesis and Structure of Intercluster Compounds Composed of Tetrakis(phosphanegold(I))oxonium Cluster Cations and POM Anions Linked by Monomeric Phosphanegold(I) Units***

この章は、論文

“Novel Intercluster Compounds Composed of a Tetra{phosphanegold(I)}oxonium Cation and an  $\alpha$ -Keggin Polyoxometalate Anion Linked by Three Monomeric Phosphanegold(I) Units”

T. Yoshida, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Chem. Lett.* **2013**, 42, 1487–1489.

に記述された内容を中心に構成されている。

***Abstract***

Keggin 型ポリ酸塩をテンプレートとした金(I)単核種のクラスター化により、ポリ酸塩存在下で様々な金(I)クラスターカチオン種が形成される。これらはいずれもポリ酸塩に強く依存した反応であったが、金(I)単核種のクラスター化に対してポリ酸塩がどのように働いているかは全く明らかになっていなかった。

本研究では高い負電荷を持つヘテロ原子が Al や B の Keggin 型ポリ酸塩を用い、ホスファン金(I)四核クラスターカチオンに加え、新たにポリ酸塩の稜共有した八面体に含まれる O 原子(稜共有 O 原子)に三つのホスファン金(I)単核ユニットが結合したポリ酸アニオンから成るクラスター間化合物を形成させた。溶液中の  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR から、このクラスター間化合物は溶液中では金(I)四核クラスターカチオンと金(I)単核ユニットの間で速い交換が起こっている。これはポリ酸アニオンの稜共有 O 原子に結合した金(I)単核ユニットが、金(I)四核クラスターを形成する中間体であることを示している。このことから、ポリ酸塩をテンプレートとした金(I)単核種のクラスター化では、ポリ酸表面の O 原子の中でも特に稜共有 O 原子が重要な働きをすることが明らかになった。

本章では金(I)四核クラスターカチオンと稜共有 O 原子上に三つの金(I)単核ユニットが結合した Keggin 型ポリ酸アニオンから成るクラスター間化合物の合成法、結晶構造、各種キャラクター化の結果について報告する。



### 3-1. Reagents / Analytical Procedures

#### Reagents

##### ISOTEC:

Dimethyl-*d*<sub>6</sub>-sulfoxide (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO

##### Wako:

Dichloromethane CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Diethyl ether Et<sub>2</sub>O

Ethanol EtOH

H<sub>5</sub>[α-AlW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·12H<sub>2</sub>O, H<sub>5</sub>[β-AlW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·11H<sub>2</sub>O は文献<sup>68,69)</sup>を、H<sub>5</sub>[α-BW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·14H<sub>2</sub>O は文献<sup>70)</sup>をそれぞれ参考に合成した。詳細は Supporting Information に記載した。

[Au(*RS*-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)]は文献<sup>64)</sup>を参考に合成した。

*Analytical Procedures**CHN Elemental Analysis:*

PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer

*TG/DTA:*

Rigaku Thermo Plus 2 series TG/DTA TG 8120  
under air, room temperature to 500 °C, 4 °C/min.

*FT-IR:*

Jasco FT/IR-4100 Spectrometer  
KBr disks, under air, room temperature

*Solid-state Cross-Polarization Magic-Angle-Spinning (CPMAS) NMR:*

JEOL JNM-ECP 300 FT-NMR spectrometer  
<sup>31</sup>P (121.00 MHz) 6 mm o.d. rotors, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (δ = 1.6, external standard)

*Solution NMR:*

JEOL JNM-ECP 500 FT-NMR spectrometer  
<sup>1</sup>H (500.00 MHz) 5 mm o.d. tubes, TMS (δ = 0, internal standard)  
<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (202.00 MHz) 5 mm o.d. tubes, 25% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aq. (δ = 0, external standard)

*X-Ray Crystallography:*

Bruker AXS SMART APEX CCD diffractometer (Mo-Kα, λ = 0.71069 Å)  
mounted on cryoloops using liquid paraffin, cooled by N<sub>2</sub> gas  
direct methods (SHELXS-97), full-matrix least-squares procedure on F<sup>2</sup> (SHELXL-97)

## 3-2. Synthesis

3-2-1.  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})][\alpha\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3]\cdot 3\text{EtOH}$ 

## Procedure:

- ①  $\text{H}_5[\alpha\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (M.W. = 3094.24) 0.309 g (0.100 mmol)を EtOH :  $\text{H}_2\text{O}$  = 5 : 1 混合溶媒 30 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ② 別途、 $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$  (M.W. = 587.37) 0.411 g (0.700 mmol)を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  50 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ③ ②に①を静かに加えた。
- ④ 密閉して暗所・室温で静置した。 (五日後、淡黄色透明ブロック状結晶析出)
- ⑤ メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu\text{m}$ )で回収した。 (結晶性を失い、暗黄色粉体)
- ⑥ EtOH,  $\text{Et}_2\text{O}$  20 mL で各 2 回洗浄した。
- ⑦ 凍結乾燥を 2 h.行った。 (暗黄色粉体)

Properties: 暗黄色粉体。

DMSO, DMF に可溶。  $\text{H}_2\text{O}$ , EtOH,  $\text{Et}_2\text{O}$  に不溶。

Yield: 0.324 g (51.9%)

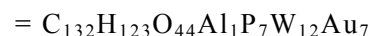
$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})][\alpha\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3]\cdot 3\text{EtOH}$  (M.W. = 6242.04)での計算値。

## Characterization

## CHN Elemental Analysis:

	C	H	N	O	Al	P	W	Au
Found	25.08	1.52	0.08					
Calcd.	25.40	1.99	—	11.28	0.43	3.47	35.34	22.09

Calcd.  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})][\alpha\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3]\cdot 3\text{EtOH}$



## TG/DTA:

R.T. -217.7 °C までに EtOH に基づく 1.95%の重量減。

$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})][\alpha\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3]\cdot 3\text{EtOH}$ : 2.21%

*FT-IR:*

1479(w), 1435(m), 1332(vw), 1309(w), 1182(vw), 1161(vw), 1101(m), 1027(vw),  
997(w), 958(s), 888(vs), 800(vs), 744(vs), 712(s), 691(vs), 614(m), 545(s), 509(s),  
501(s), 485(m), 471(m)  $\text{cm}^{-1}$

*Solid-state CPMAS  $^{31}\text{P}$  NMR (R.T.):*

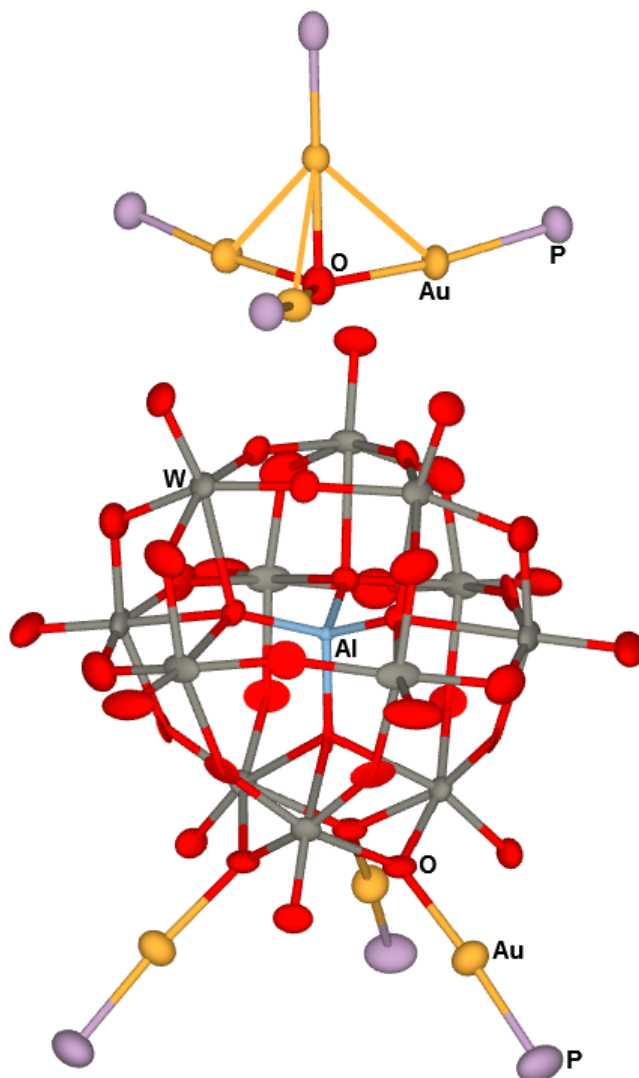
$\delta$  17.0, 27.1 ppm

*Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 23.5 °C):*

$\delta$  26.00 ppm

*Solution  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 22.8 °C):*

$\delta$  1.09 (t,  $J = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  solvate),  
3.38 (q,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  solvate),  
7.49–7.63 (m, *Ph*) ppm

*X-Ray Crystallography:*

Structure of  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})][\alpha\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3] \cdot 3\text{EtOH}$

3-2-2.  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})][\alpha\text{-BW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3]\cdot 3\text{EtOH}$ *Procedure:*

- ①  $\text{H}_5[\alpha\text{-BW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (M.W. = 3114.10) 0.311 g (0.100 mmol)を EtOH :  $\text{H}_2\text{O}$  = 5 : 1 混合溶媒 30 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ② 別途、 $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$  (M.W. = 587.37) 0.411 g (0.700 mmol)を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  50 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ③ ②に①を静かに加えた。
- ④ 密閉して暗所・室温で静置した。 (五日後、淡黄色透明ブロック状結晶析出)
- ⑤ メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu\text{m}$ )で回収した。 (結晶性を失い、暗黄白色粉体)
- ⑥ EtOH,  $\text{Et}_2\text{O}$  20 mL で各 2 回洗浄した。
- ⑦ 凍結乾燥を 2 h.行った。 (暗黄白色粉体)

*Properties:* 暗黄白色粉体。

DMSO, DMF に可溶。  $\text{H}_2\text{O}$ , EtOH,  $\text{Et}_2\text{O}$  に不溶。

*Yield:* 0.279 g (44.8%)

$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})][\alpha\text{-BW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3]\cdot 3\text{EtOH}$  (M.W. = 6225.87)での計算値。

*Characterization**CHN Elemental Analysis:*

	C	H	N	B	O	P	W	Au
Found	25.28	1.62	0.06					
Calcd.	25.47	1.99	—	0.17	11.31	3.48	35.43	22.15

Calcd.  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})][\alpha\text{-BW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3]\cdot 3\text{EtOH}$

=  $\text{C}_{132}\text{H}_{123}\text{B}_1\text{O}_{44}\text{P}_7\text{W}_{12}\text{Au}_7$

*TG/DTA:*

R.T. -212.6 °C までに EtOH に基づく 2.18%の重量減。

$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})][\alpha\text{-BW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3]\cdot 3\text{EtOH}$ : 2.22%

*FT-IR:*

1585(w), 1480(w), 1436(s), 1332(vw), 1310(vw), 1183(vw), 1146(w), 1102(m),  
1072(vw), 1026(vw), 997(w), 959(s), 905(vs), 819(vs), 745(s), 712(m), 691(s), 617(w),  
546(s), 510(s), 421(w)  $\text{cm}^{-1}$

*Solid-state CPMAS  $^{31}\text{P}$  NMR (R.T.):*

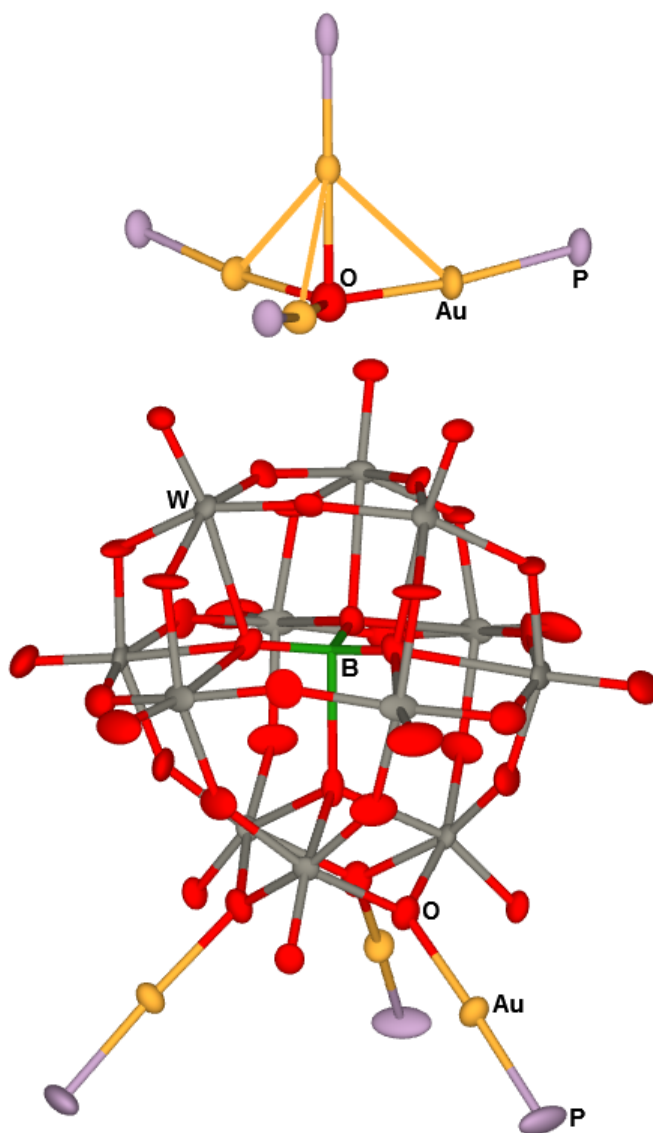
$\delta$  17.0, 26.7 ppm

*Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 23.6 °C):*

$\delta$  26.08 ppm

*Solution  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 22.4 °C):*

$\delta$  1.09 (t,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  solvate),  
3.38 (q,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  solvate),  
7.51–7.63 (m, *Ph*) ppm

*X-Ray Crystallography:*

Structure of  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})][\alpha\text{-BW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3] \cdot 3\text{EtOH}$



3-2-3.  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})][\beta\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ *Procedure:*

- ①  $\text{H}_5[\beta\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (M.W. = 3076.23) 0.154 g (0.050 mmol)を EtOH :  $\text{H}_2\text{O}$  = 5 : 1 混合溶媒 15 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ② 別途、 $[\text{Au}(\text{RS-pyrrld})(\text{PPh}_3)]$  (M.W. = 587.37) 0.206 g (0.350 mmol)を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  10 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ③ ②に①を静かに加えた。
- ④ 密閉して暗所・室温で静置した。 (五日後、淡黄色透明板状結晶析出)
- ⑤ メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu\text{m}$ )で回収した。 (結晶性を失い、淡黄色粉体)
- ⑥ EtOH,  $\text{Et}_2\text{O}$  20 mL で各 2 回洗浄した。
- ⑦ 凍結乾燥を 2 h.行った。 (淡黄色粉体)

*Properties:* 淡黄色粉体。

DMSO に可溶。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  に微溶。EtOH,  $\text{Et}_2\text{O}$  に不溶。

*Yield:* 0.233 g (75.7%)

$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})][\beta\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (M.W. = 6157.88)での計算値。

*Characterization**CHN Elemental Analysis:*

	C	H	N	O	Al	P	W	Au
Found	24.66	1.77	0.10					
Calcd.	24.58	1.82	—	11.43	0.44	3.52	35.83	22.39

Calcd.  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})][\beta\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

=  $\text{C}_{126}\text{H}_{111}\text{O}_{44}\text{Al}_1\text{P}_7\text{W}_{12}\text{Au}_7$

*TG/DTA:*

R.T.–156.6 °C までに  $\text{H}_2\text{O}$  に基づく 0.99%の重量減。

$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})][\beta\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : 0.88%

*FT-IR:*

1585(vw), 1480(w), 1436(m), 1332(vw), 1310(vw), 1183(vw), 1161(vw), 1102(m),  
1071(vw), 1027(vw), 997(w), 960(s), 883(s), 807(vs), 745(s), 712(m), 691(s), 615(w),  
546(s), 510(m), 483(w), 424(vw)  $\text{cm}^{-1}$

*Solid-state CPMAS  $^{31}\text{P}$  NMR (R.T.):*

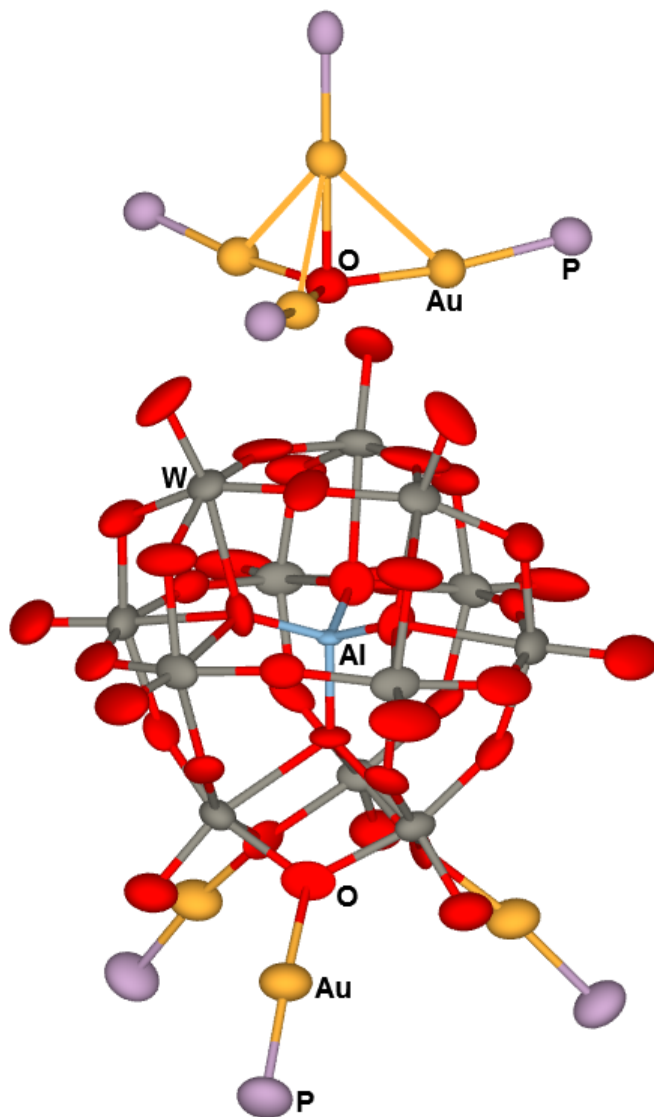
$\delta$  17.2, 27.4 ppm

*Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 26.2 °C):*

$\delta$  25.98 ppm

*Solution  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 25.4 °C):*

$\delta$  7.50–7.60 (m, Ph) ppm

*X-Ray Crystallography:*

Structure of  $[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_4(\mu_4\text{-O})\}][\beta\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_3\}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

## 3-3. Results and Discussion

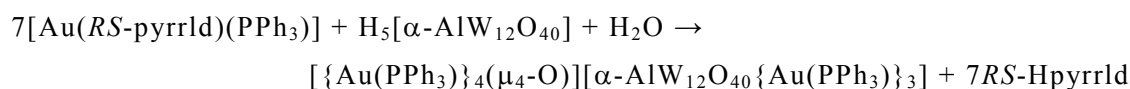
## Abbreviation:

$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})][\alpha\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3] \cdot 3\text{EtOH}$	<b>Au<sub>4</sub>-<math>\alpha</math>-AlW</b>
$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})][\alpha\text{-BW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3] \cdot 3\text{EtOH}$	<b>Au<sub>4</sub>-<math>\alpha</math>-BW</b>
$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})][\beta\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<b>Au<sub>4</sub>-<math>\beta</math>-AlW</b>

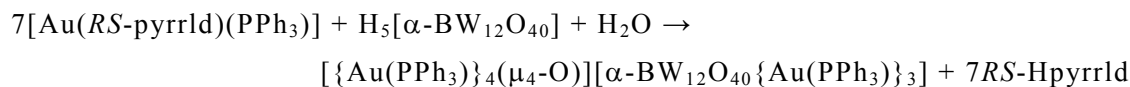
## Experiment



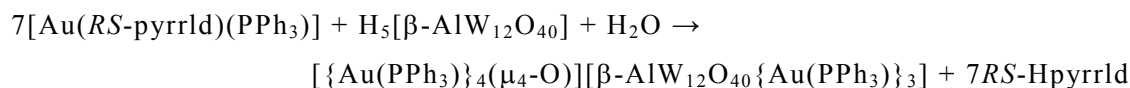
金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(RS-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)]をジクロロメタンに溶解した溶液に、ヘテロ原子 Al の Keggin 型ポリ酸塩 H<sub>5</sub>[ $\alpha$ -AlW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·12H<sub>2</sub>O をエタノール : 純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液を、モル比が 7 : 1 となるように加え、液液拡散法で反応させることで淡黄色透明ブロック状結晶を得た(収率 51.9%)。



金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(RS-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)]をジクロロメタンに溶解した溶液に、ヘテロ原子 B の Keggin 型ポリ酸塩 H<sub>5</sub>[ $\alpha$ -BW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·14H<sub>2</sub>O をエタノール : 純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液を、モル比が 7 : 1 となるように加え、液液拡散法で反応させることで淡黄色透明ブロック状結晶を得た(収率 44.8%)。



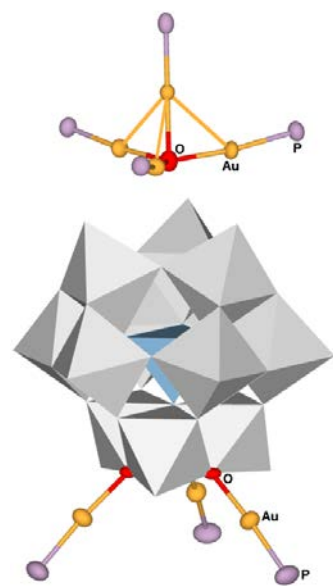
金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(RS-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)]をジクロロメタンに溶解した溶液に、ヘテロ原子 Al の Keggin 型ポリ酸塩 H<sub>5</sub>[ $\beta$ -AlW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·11H<sub>2</sub>O をエタノール : 純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液を、モル比が 7 : 1 となるように加え、液液拡散法で反応させることで黄色透明板状結晶を得た(収率 76.3%)。



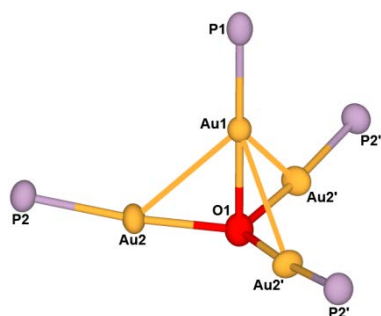
## X-Ray Crystallography



架橋酸素  $\mu_4-O$  を含むホスファン金(I)四核クラスターカチオンに加え、ヘテロ原子 Al の Keggin 型ポリ酸アニオンの稜共有 O 原子に三つのホスファン金(I)単核ユニットが結合していた。金(I)四核クラスターカチオンの構造は、第一章で明らかにした構造と同様の  $C_{3v}$  対称であった。溶媒和の EtOH は CHN 元素分析, TG/DTA,  $^1H$  NMR から決定しており、構造解析では disorder のためアサインできなかった。またフェニル基が disorder しておりアサインできないため、CCDC number は取得していない。

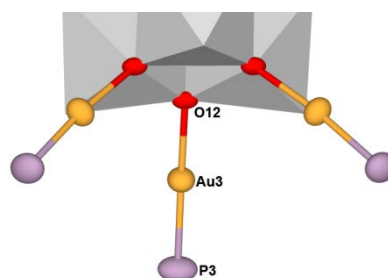


Polyhedral representation

Structure of  $[\{Au(PPh_3)\}_4(\mu_4-O)]^{2+}$ 

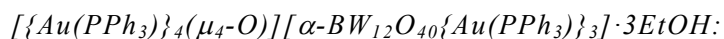
Bond Length (Å)	
Au1...Au2	2.8929(14)

Bond Angle (°)	
Au2-O1-Au2'	119.3(3)

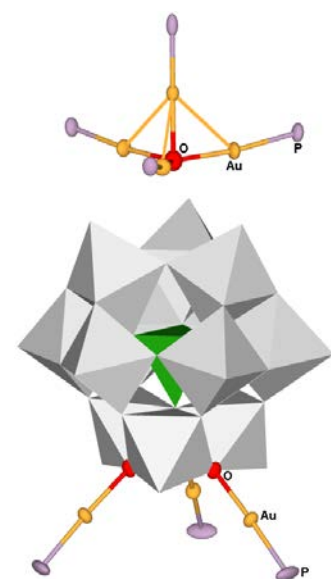
Structure of  $\{Au(PPh_3)\}^+$  units

Bond Length (Å)	
Au3-O12	2.079(17)

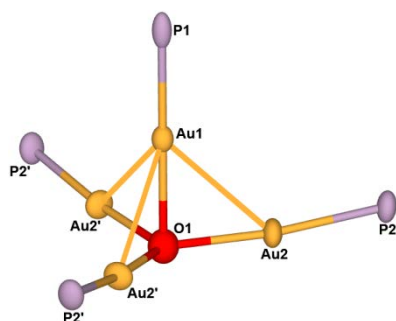
Bond Angle (°)	
O12-Au3-P3	174.3(5)



架橋酸素  $\mu_4-O$  を含むホスファン金(I)四核クラスターカチオンに加え、ヘテロ原子 B の Keggin 型ポリ酸アニオンの稜共有 O 原子に三つのホスファン金(I)単核ユニットが結合していた。これは **Au<sub>4</sub>- $\alpha$ -AIW** と同様の構造であった。溶媒和の EtOH は CHN 元素分析, TG/DTA, <sup>1</sup>H NMR から決定しており、構造解析では disorder のためアサインできなかった。またフェニル基が disorder しておりアサインできないため、CCDC number は取得していない。

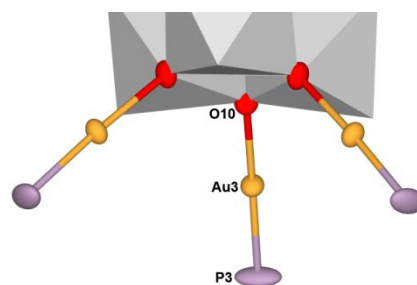


Polyhedral representation

Structure of  $[\{Au(PPh_3)\}_4(\mu_4-O)]^{2+}$ 

Bond Length (Å)	
Au1...Au2	2.8954(15)

Bond Angle (°)	
Au2-O1-Au2'	119.3(3)

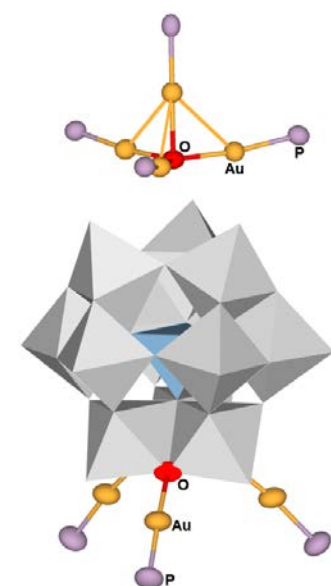
Structure of  $\{Au(PPh_3)\}^+$  units

Bond Length (Å)	
Au3-O10	2.076(17)

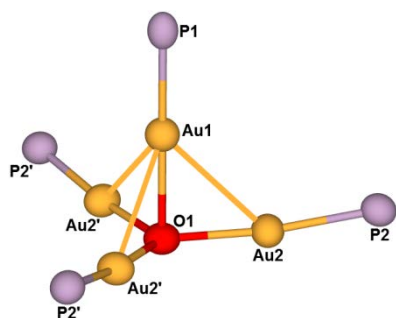
Bond Angle (°)	
O10-Au3-P3	177.0(6)



架橋酸素  $\mu_4-O$  を含むホスファン金(I)四核クラスターカチオンに加え、ヘテロ原子 Al の  $\beta$ -Keggin 型ポリ酸アニオンの稜共有 O 原子に三つのホスファン金(I)単核ユニットが結合していた。これは  $Au_4-\alpha-AIW$  や  $Au_4-\alpha-BW$  と類似の構造であった。 $\alpha$ -Keggin 型とは異なり、金(I)単核ユニットは  $60^\circ$ 回転した B-site に結合していた。溶媒和の  $H_2O$  は CHN 元素分析, TG/DTA から決定しており、構造解析では disorder のためアサインできなかった。またフェニル基が disorder しておりアサインできないため、CCDC number は取得していない。

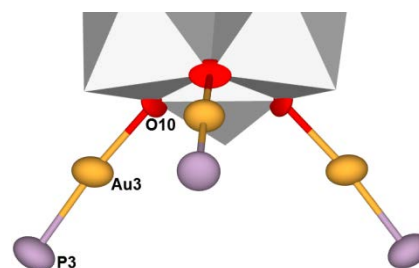


Polyhedral representation

Structure of  $[\{Au(PPh_3)\}_4(\mu_4-O)]^{2+}$ 

Bond Length (Å)	
Au1...Au2	2.9313(16)

Bond Angle (°)	
Au2-O1-Au2'	119.71(17)

Structure of  $\{Au(PPh_3)\}^+$  units

Bond Length (Å)	
Au3-O10	2.072(17)

Bond Angle (°)	
O10-Au3-P3	173.0(5)

## CHN Elemental Analysis and TG/DTA



単結晶 X 線構造解析で確認された組成に、溶媒和として 3 個の EtOH を加えた組成で実測値と計算値が一致した。3 個の EtOH は、大気圧下で測定した TG/DTA の結果と対応していた。

	C	H	N	O	Al	P	W	Au
Found	25.08	1.52	0.08					
Calcd.	25.40	1.99	—	11.28	0.43	3.47	35.34	22.09



Weight loss	1.95% below 217.7 °C
Calcd.	2.21% for 3EtOH



単結晶 X 線構造解析で確認された組成に、溶媒和として 3 個の EtOH を加えた組成で実測値と計算値が一致した。3 個の EtOH は、大気圧下で測定した TG/DTA の結果と対応していた。

	C	H	N	B	O	P	W	Au
Found	25.28	1.62	0.06					
Calcd.	25.47	1.99	—	0.17	11.31	3.48	35.43	22.15



Weight loss	2.18% below 212.6 °C
Calcd.	2.22% for 3EtOH





単結晶 X 線構造解析で確認された組成で実測値と計算値が一致した。3 個の H<sub>2</sub>O は、大気圧下で測定した TG/DTA の結果と対応していた。

	C	H	N	O	Al	P	W	Au
Found	24.66	1.77	0.10					
Calcd.	24.58	1.82	—	11.43	0.44	3.52	35.83	22.39

$$[\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_4(\mu_4\text{-O})][\beta\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{126}\text{H}_{111}\text{O}_{44}\text{Al}_1\text{P}_7\text{W}_{12}\text{Au}_7$$

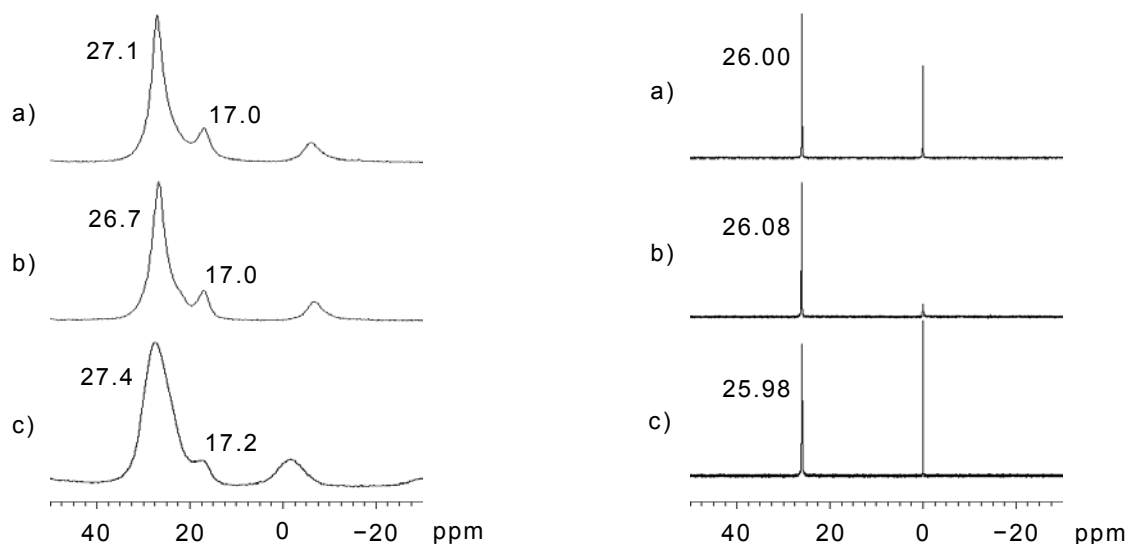
Weight loss	0.99% below 156.6 °C
Calcd.	0.88% for 3H <sub>2</sub> O

*Solid-state CPMAS  $^{31}\text{P}$  and Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR:*

固体状態では、ホスファン配位子に基づくピークは強度比が約 6 : 1 の二本線ピークで観測された。これは構造解析で確認された非等価な P と対応しており、27.0 ppm 付近のピークは金(I)四核クラスターカチオン中の底面の三つの Au に配位した P と金(I)単核ユニットの P、17.0 ppm 付近のピークは金(I)四核クラスターカチオン中の頂点の Au に配位した P に対応する。

DMSO- $d_6$  中では、26.0 ppm 付近に一本線ピークで観測された。この chemical shift は固体状態で観測された chemical shift の平均値であり、溶液中で金(I)四核クラスターカチオンと金(I)単核ユニットの間で早い交換が起こっていることを示唆している。

稜共有 O 原子に配位した金(I)単核ユニットは金(I)四核クラスターを形成するための中間体とみなすことができ、ポリ酸塩の稜共有 O 原子が重要な働きをしていると考えられる。



Solid-state CPMAS  $^{31}\text{P}$  (left) and Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (right) NMR spectra

a)  $\text{Au}_4\text{-}\alpha\text{-AIW}$ , b)  $\text{Au}_4\text{-}\alpha\text{-BW}$ , c)  $\text{Au}_4\text{-}\beta\text{-AIW}$

*FT-IR:*

全ての化合物で *RS-pyrrld*<sup>-</sup> の C=O 伸縮振動に基づく振動バンドが消失しており、脱離を確認した。Keggin 型ポリ酸骨格に基づく振動バンドには変化がなかった。また Al-O は Ph と、B-O は W-O<sub>c</sub> と重なり観測できなかった。

	C=O	X-O	W-O
<b>Au<sub>4</sub>-α-AIW</b>	—	—	958, 888, 800
<b>Au<sub>4</sub>-α-BW</b>	—	—	959, 905, 819
<b>Au<sub>4</sub>-β-AIW</b>	—	—	960, 883, 807

*Solution <sup>1</sup>H NMR:*

全ての化合物で *RS-pyrrld*<sup>-</sup> に基づくピークが消失しており、脱離を確認した。これは FT-IR の結果とも対応している。**Au<sub>4</sub>-α-AIW** と **Au<sub>4</sub>-α-BW** では溶媒和の EtOH に基づくピークが観測された。

	EtOH	Ph
<b>Au<sub>4</sub>-α-AIW</b>	1.09(t), 3.38(q)	7.49–7.63(m)
<b>Au<sub>4</sub>-α-BW</b>	1.09(t), 3.38(q)	7.51–7.63(m)
<b>Au<sub>4</sub>-β-AIW</b>	—	7.50–7.60(m)

t: triplet, q: quartet, m: multiplet

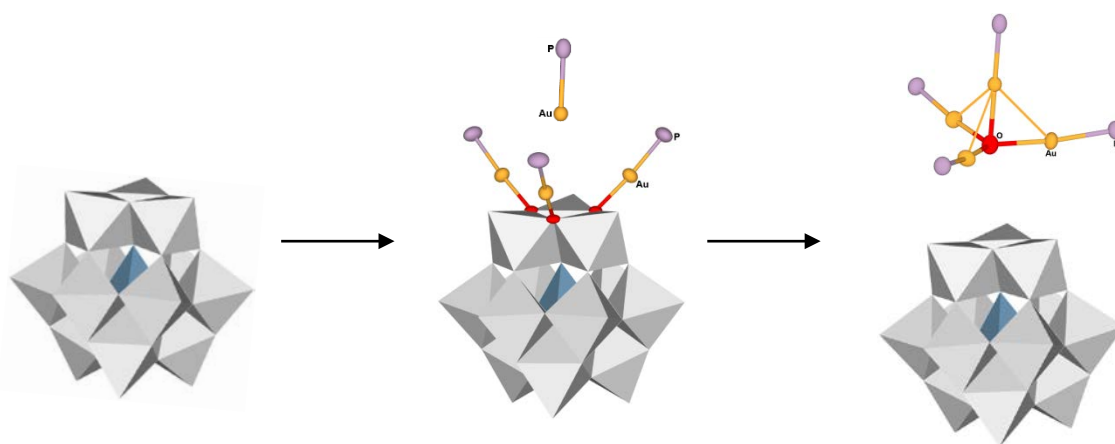
### 3-4. Conclusion

金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(RS-pyrrld)(PPh<sub>3</sub>)]とヘテロ原子 Al や B の Keggin 型ポリ酸塩の free acid 型 H<sub>5</sub>[α-XW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·nH<sub>2</sub>O (X = Al, B)との反応から、架橋酸素 μ<sub>4</sub>-O を含むホスファン金(I)四核クラスターカチオンに加え、稜共有 O 原子上に三つのホスファン金(I)単核ユニットが結合した Keggin 型ポリ酸アニオンから成るクラスター間化合物[{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)][α-XW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}]<sub>3</sub>·3EtOH を形成させた。金(I)四核クラスターカチオン[{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)]<sup>2+</sup>は、ポリ酸アニオンとの相互作用により歪められた C<sub>3v</sub> 対称であった。金(I)単核ユニット{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sup>+</sup>はいずれも一つの B-site に含まれる稜共有 O 原子上に結合していた。

一つの B-site が 60° 回転したヘテロ原子 Al の β-Keggin 型ポリ酸塩 H<sub>5</sub>[β-AlW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·11H<sub>2</sub>O を用いても、類似のクラスター間化合物[{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)][β-AlW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}]<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O が形成された。三つの金(I)単核ユニットは 60° 回転した B-site に結合しており、ポリ酸塩の稜共有 O 原子が重要な働きをすることを示唆していた。

固体状態の <sup>31</sup>P NMR は、強度比 6 : 1 の二本線ピークで観測された。これは金(I)四核クラスターカチオン中の底面の三つの Au に配位した P と稜共有 O 原子上に結合した金(I)単核ユニットに含まれる P の計六個分と、金(I)四核クラスターカチオン中の頂点の Au に配位した P の一個分にそれぞれ対応し、構造解析の結果とも一致する。一方で溶液中の <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR では、金(I)四核クラスターカチオンと金(I)単核ユニットの間で速い交換が起こっているため一本線ピークで観測された。稜共有 O 原子上に結合した金(I)単核ユニットは、金(I)四核クラスターを形成する中間体とみなすことができる。

ポリ酸塩をテンプレートとした金(I)単核種のクラスター化は、ポリ酸塩の稜共有 O 原子が重要な働きをしており、カルボン酸配位子が脱離し生成した金(I)単核種が稜共有 O 原子に結合し進行すると考えられる。金(I)四核クラスターの形成については、下図のような形成機構で進行していると思われる。



Formation of tetragold(I)oxonium cluster cation

## Chapter 4

**Synthesis and Structure of Two Types of Dimeric Dinuclear Phosphanegold(I) Cations Formed in the Presence of POMs**

この章は、論文

“Two types of tetranuclear phosphanegold(I) cations as dimers of dinuclear units,  $[(Au\{P(p-RPh)_3\})_2(\mu-OH)_2]^{2+}$  (R = Me, F), synthesized by polyoxometalate-mediated clusterization”

T. Yoshida, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 11418–11425.

に記述された内容を中心に構成されている。

**Abstract**

第二章、第三章ではポリ酸塩をテンプレートとした金(I)単核種のクラスター化に対し、ポリ酸塩の acidity や負電荷が強く影響することを明らかにした。この反応では、金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体のカルボン酸配位子は脱離基としてのみ機能する一方、ホスファン配位子は反応系に影響を与える可能性がある。

本研究ではホスファン配位子に着目し、フェニル基の *p*-位に置換基を導入したホスファン配位子を含む金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の反応から、二種類の  $\mu$ -OH 基で架橋されたホスファン金(I)二核錯体二量体カチオン種を形成させた。これらは *p*-位の置換基が異なり、メチル基で置換したトリス-*p*-メチルフェニルホスファン  $P(p-MePh)_3$  とハロゲンで置換したトリス-*p*-ハロゲンフェニルホスファン  $P(p-XPh)_3$  (X = F, Cl)の違いにより得られる。この違いにより結晶構造中で *p*-位の置換基とポリ酸アニオンとの相互作用が異なり、一方は金(I)二核錯体が直交にするように二量化した *crossed-edge arrangement*、もう一方は金(I)二核錯体が平行に並んで二量化した *parallel-edge arrangement* を形成する。ホスファン配位子も金(I)単核種のクラスター化に影響を与えることを明らかにした。

本章では二種類の金(I)二核錯体二量体をカウンターカチオンとする Keggin 型ポリ酸塩の合成法、結晶構造、各種キャラクタリゼーションの結果について報告する。

**4-1. Reagents / Analytical Procedures***Reagents**ISOTEC:*

Dimethyl-*d*<sub>6</sub>-sulfoxide (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO

*Wako:*

Dichloromethane CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Diethyl ether Et<sub>2</sub>O

Ethanol EtOH

H<sub>3</sub>[α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·7H<sub>2</sub>O は文献<sup>65,66</sup>)を、H<sub>3</sub>[α-PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·14H<sub>2</sub>O は文献<sup>66</sup>)をそれぞれ参考に合成した。

[Au(*RS*-pyrrld){P(*p*-RPh)<sub>3</sub>}] (R = Me, F, Cl)は文献<sup>64</sup>)を参考に合成した。

*Analytical Procedures**CHN Elemental Analysis:*

PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer

*TG/DTA:*

Rigaku Thermo Plus 2 series TG/DTA TG 8120  
under air, room temperature to 500 °C, 4 °C/min.

*FT-IR:*

Jasco FT/IR-4100 Spectrometer  
KBr disks, under air, room temperature

*Solution NMR:*

JEOL JNM-ECP 500 FT-NMR spectrometer  
<sup>1</sup>H (500.00 MHz) 5 mm o.d. tubes, TMS ( $\delta = 0$ , internal standard)  
<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (202.00 MHz) 5 mm o.d. tubes, 25% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aq. ( $\delta = 0$ , external standard)

*X-Ray Crystallography:*

Bruker AXS SMART APEX CCD diffractometer (Mo-K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å)  
mounted on cryoloops using liquid paraffin, cooled by N<sub>2</sub> gas  
direct methods (SHELXS-97), full-matrix least-squares procedure on F<sup>2</sup> (SHELXL-97)

## 4-2. Synthesis

4-2-1.  $[\{(Au\{P(p-MePh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]_3[\alpha-PW_{12}O_{40}]_2 \cdot EtOH$ *Procedure:*

- ①  $H_3[\alpha-PW_{12}O_{40}] \cdot 7H_2O$  (M.W. = 3006.14) 0.150 g (0.050 mmol)を EtOH :  $H_2O$  = 5 : 1 混合溶媒 15 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ② 別途、 $[Au(RS-pyrrld)\{P(p-MePh)_3\}]$  (M.W. = 629.45) 0.189 g (0.300 mmol)を  $CH_2Cl_2$  25 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ③ ②に①を滴々加えた。 (白色微懸濁溶液)
- ④ 1 h.攪拌した。 (無色透明溶液)
- ⑤ evaporator (ca. 30 °C)で  $CH_2Cl_2$  を除いた。 (白色懸濁溶液)
- ⑥ メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu m$ )で回収した。 (淡黄白色粉体)
- ⑦  $H_2O$ , EtOH,  $Et_2O$  20 mL で各 2 回洗浄した。
- ⑧ 真空乾燥を 2 h.行った。 (淡黄白色粉体, 0.259 g scale)

*Crystallization*

- ⑨ 淡黄白色粉体 0.100 g を  $CH_2Cl_2$  : EtOH = 3 : 1 混合溶媒 20 mL に溶解した。 (淡黄色微懸濁溶液)
- ⑩ ひだ折りろ紙(Whatman No.5)でろ過した。 (淡黄色透明溶液)
- ⑪ 暗所・室温で slow evaporation した。 (五日後、橙色透明ブロック状結晶析出)
- ⑫ メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu m$ )で回収した。 (結晶性を失い、暗橙色粉体)
- ⑬ EtOH,  $Et_2O$  20 mL で各 2 回洗浄した。
- ⑭ 真空乾燥を 2 h.行った。 (暗橙色粉体)

*Properties:* 暗橙色粉体。

DMSO に可溶。 $CH_2Cl_2$  に微溶。 $H_2O$ , EtOH,  $Et_2O$  に不溶。

*Yield:* 0.078 g (78.0%)

$[\{(Au\{P(p-MePh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]_3[\alpha-PW_{12}O_{40}]_2 \cdot EtOH$  (M.W. = 11918.22)での計算値。



## Characterization

## CHN Elemental Analysis:

	C	H	N	O	P	W	Au
Found	25.80	2.14	0.12				
Calcd.	25.60	2.23	—	11.68	3.64	37.02	19.83

Calcd. [ $\{(\text{Au}\{\text{P}(\text{p-MePh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2\}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot \text{EtOH} = \text{C}_{254}\text{H}_{264}\text{O}_{87}\text{P}_{14}\text{W}_{24}\text{Au}_{12}$

## TG/DTA:

R.T.–258.3 °C までに EtOH に基づく 0.55% の重量減。

$[\{(\text{Au}\{\text{P}(\text{p-MePh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2\}_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot \text{EtOH}$ : 0.39%

## FT-IR:

1597(w), 1561(vw), 1496(w), 1444(w), 1397(w), 1379(vw), 1309(vw), 1213(vw),  
1188(w), 1104(m), 1079(s), 1038(vw), 1018(vw), 978(s), 896(s), 820(vs), 802(vs),  
706(w), 648(w), 633(w), 620(w), 595(vw), 529(m), 510(m), 443(vw)  $\text{cm}^{-1}$

Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 25.8 °C):

$\delta$      −14.73, 23.06 (main),  
          42.57 (minor)   ppm

Solution  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 24.9 °C):

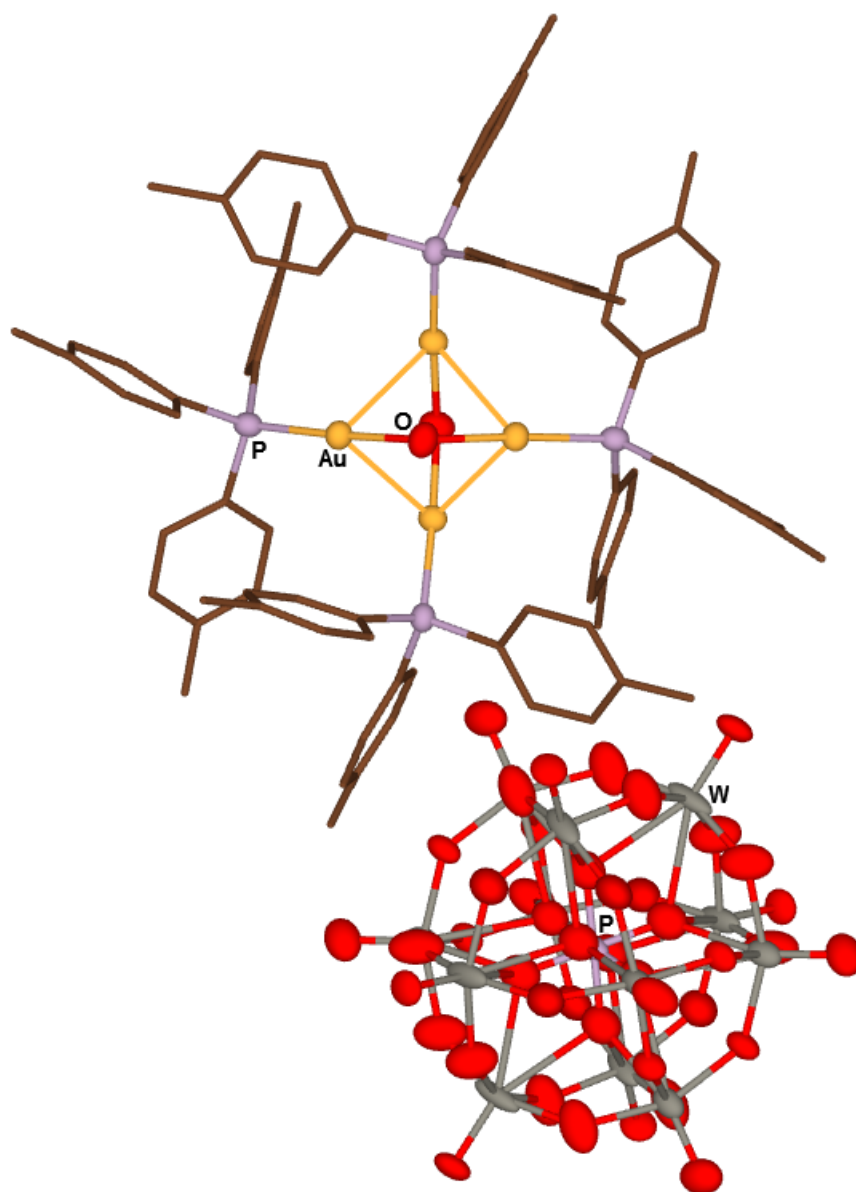
$\delta$      1.06 (t,  $J = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  solvate),  
          2.27 (s, Me),  
          7.14–7.32 (m, Ph)   ppm

*X-Ray Crystallography:*

Crystal data and structure refinement for



Empirical formula	C <sub>252</sub> H <sub>258</sub> Au <sub>12</sub> O <sub>86</sub> P <sub>14</sub> W <sub>24</sub>	
Formula weight	11872.16	
Temperature	100 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Cubic	
Space group	Ia-3d	
Unit cell dimensions	a = 44.4487(9) Å	α = 90°
	b = 44.4487(9) Å	β = 90°
	c = 44.4487(9) Å	γ = 90°
Volume	87817(3) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.796 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	10.349 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	43136	
Crystal size	0.23 × 0.21 × 0.12 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.12 to 27.49°	
Index ranges	-57 ≤ h ≤ 57, -57 ≤ k ≤ 57, -57 ≤ l ≤ 36	
Reflections collected	314711	
Independent reflections	8417 [R(int) = 0.1293]	
Completeness to theta = 27.49°	100.0%	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.3698 and 0.1994	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8417 / 360 / 302	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.159	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0921, wR2 = 0.2235	
R indices (all data)	R1 = 0.1140, wR2 = 0.2367	
Largest diff. peak and hole	4.411 and -2.054 e.Å <sup>-3</sup>	



Structure of  $[\{(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-MePh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot \text{EtOH}$

4-2-2.  $[\{Au\{P(p-MePh)_3\}_2(\mu-OH)\}_2]_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}]_2$ *Procedure:*

- ①  $H_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}] \cdot 14H_2O$  (M.W. = 2077.45) 0.104 g (0.050 mmol)を EtOH :  $H_2O$  = 5 : 1 混合溶媒 15 mL に溶解した。 (黄色透明溶液)
- ② 別途、 $[Au(RS-pyrrld)\{P(p-MePh)_3\}]$  (M.W. = 629.45) 0.189 g (0.300 mmol)を  $CH_2Cl_2$  25 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ③ ②に①を滴々加えた。 (黄色微懸濁溶液)
- ④ 1 h.攪拌した。 (黄色透明溶液)
- ⑤ evaporator (ca. 30 °C)で  $CH_2Cl_2$  を除いた。 (黄色懸濁溶液)
- ⑥ メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu m$ )で回収した。 (黄色粉体)
- ⑦  $H_2O$ , EtOH,  $Et_2O$  20 mL で各 2 回洗浄した。
- ⑧ 真空乾燥を 2 h.行った。 (黄色粉体, 0.210 g scale)

*Crystallization*

- ⑨ 黄色粉体 0.100 g を  $CH_2Cl_2$  : EtOH = 3 : 1 混合溶媒 20 mL に溶解した。 (黄色透明溶液)
- ⑩ ひだ折りろ紙(Whatman No.5)でろ過した。 (黄色透明溶液)
- ⑪ 暗所・室温で slow evaporation した。  
(二日後、黄色透明ブロック状結晶と緑色粉体析出)<sup>#1)</sup>

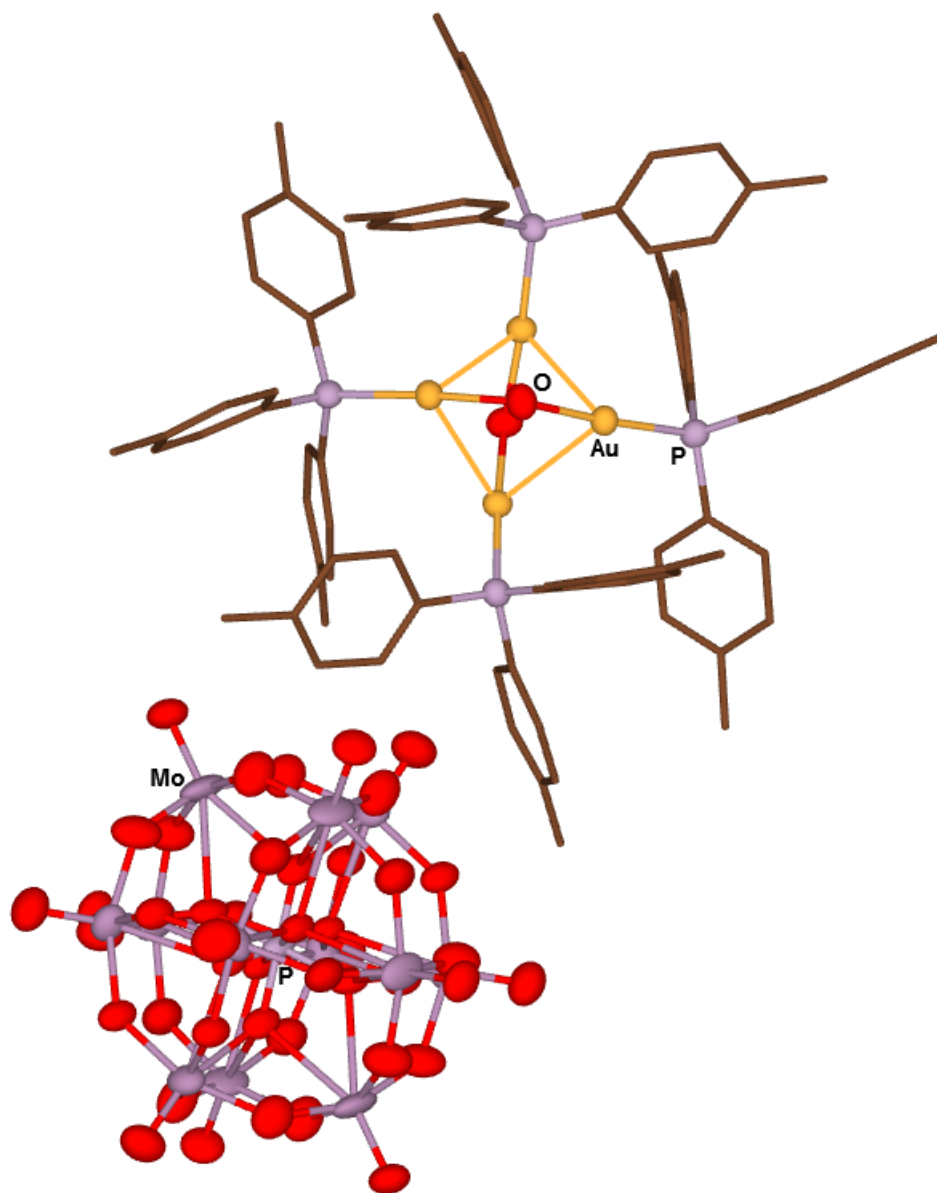
#1) 結晶だけを回収することができないため、構造解析のみ行った。

## Characterization

*X-Ray Crystallography:*

Crystal data and structure refinement for

	[{(Au{P( <i>p</i> -MePh) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (μ-OH)} <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> [α-PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] <sub>2</sub> ]	
Empirical formula	C <sub>252</sub> H <sub>258</sub> Au <sub>12</sub> Mo <sub>24</sub> O <sub>86</sub> P <sub>14</sub>	
Formula weight	9762.32	
Temperature	100 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Cubic	
Space group	Ia-3d	
Unit cell dimensions	a = 44.1632(9) Å	α = 90°
	b = 44.1632(9) Å	β = 90°
	c = 44.1632(9) Å	γ = 90°
Volume	86135(3) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.506 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.844 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	36992	
Crystal size	0.11 × 0.11 × 0.08 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.13 to 28.30°	
Index ranges	-58 ≤ h ≤ 58, -58 ≤ k ≤ 58, -58 ≤ l ≤ 45	
Reflections collected	454230	
Independent reflections	8949 [R(int) = 0.2092]	
Completeness to theta = 28.30°	100.0%	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.6979 and 0.6178	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8949 / 744 / 302	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.099	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0638, wR2 = 0.1774	
R indices (all data)	R1 = 0.1252, wR2 = 0.2350	
Largest diff. peak and hole	3.921 and -2.097 e.Å <sup>-3</sup>	



Structure of  $[\{(Au\{P(p\text{-MePh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2]_3[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2$

4-2-3.  $[\{(Au\{P(p-FPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 3EtOH$ 

## Procedure:

- ①  $H_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}] \cdot 14H_2O$  (M.W. = 2077.45) 0.104 g (0.050 mmol)を EtOH :  $H_2O$  = 5 : 1 混合溶媒 15 mL に溶解した。 (黄色透明溶液)
- ② 別途、 $[Au(RS-pyrrld)\{P(p-FPh)_3\}]$  (M.W. = 641.34) 0.192 g (0.300 mmol)を  $CH_2Cl_2$  30 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ③ ②に①を滴々加えた。 (黄色微懸濁溶液)
- ④ 1 h.攪拌した。 (黄橙色懸濁溶液)
- ⑤ メンブランフィルター(JV 0.1  $\mu m$ )でろ過した。 (黄色透明溶液)
- ⑥ 暗所・室温で slow evaporation した。 (七日後、黄色透明板状結晶析出)
- ⑦ メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu m$ )で回収した。 (結晶性を失い、暗黄色粉体)
- ⑧ EtOH,  $Et_2O$  20 mL で各 2 回洗浄した。
- ⑨ 真空乾燥を 2 h.行った。 (暗黄色粉体)

Properties: 暗黄色粉体。

DMSO に可溶。 $CH_2Cl_2$  に微溶。 $H_2O$ , EtOH,  $Et_2O$  に不溶。

Yield: 0.071 g (27.9%)

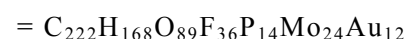
$[\{(Au\{P(p-FPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 3EtOH$  (M.W. = 10043.42)での計算値。

## Characterization

## CHN Elemental Analysis:

	C	H	N	O	F	P	Mo	Au
Found	26.29	1.37	0.06					
Calcd.	26.55	1.69	—	14.18	6.81	4.32	22.93	23.53

Calcd.  $[\{(Au\{P(p-FPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 3EtOH$



## TG/DTA:

R.T. - 223.4 °C までに EtOH に基づく 1.40%の重量減。

$[\{(Au\{P(p-FPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 3EtOH$ : 1.38%

*FT-IR:*

1589(s), 1496(s), 1396(w), 1302(vw), 1278(vw), 1238(m), 1161(m), 1103(w), 1062(m),  
1013(vw), 957(s), 879(m), 799(vs), 709(w), 640(w), 618(w), 534(m), 451(w), 442(w)  
 $\text{cm}^{-1}$

*Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 27.0 °C):*

$\delta$      -3.43, 24.14 (main),  
          -1.90, -0.58, -0.16, 41.09 (minor)   ppm

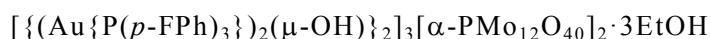
*Solution  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 25.9 °C):*

$\delta$      1.09 (t,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  solvate),  
          3.39 (q,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  solvate),  
          7.40–7.66 (m, *Ph*)   ppm

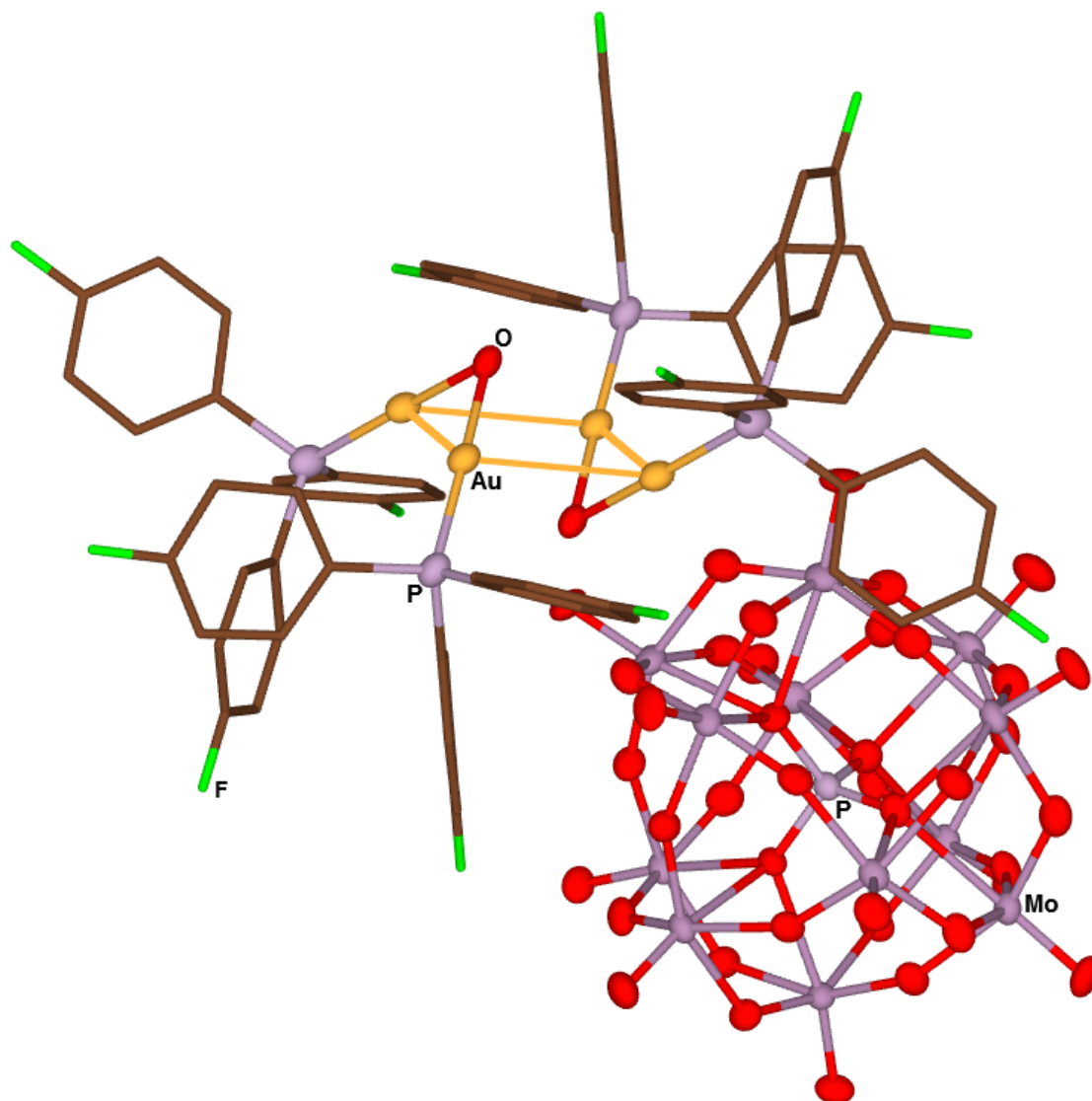


*X-Ray Crystallography:*

Crystal data and structure refinement for



Empirical formula	C <sub>224</sub> H <sub>174</sub> Au <sub>12</sub> F <sub>36</sub> Mo <sub>24</sub> O <sub>90</sub> P <sub>14</sub>	
Formula weight	10089.37	
Temperature	100 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 17.2850(14) Å	α = 75.933(2)°
	b = 22.6003(19) Å	β = 80.236(2)°
	c = 22.6840(18) Å	γ = 78.267(2)°
Volume	8348.5(12) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	2.007 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	6.267 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	4728	
Crystal size	0.18 × 0.09 × 0.02 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	0.93 to 28.31°	
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 22, -27 ≤ k ≤ 30, -30 ≤ l ≤ 30	
Reflections collected	91534	
Independent reflections	41089 [R(int) = 0.0619]	
Completeness to theta = 28.31°	98.9%	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.8849 and 0.3984	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	41089 / 0 / 1805	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.044	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0544, wR2 = 0.1440	
R indices (all data)	R1 = 0.0877, wR2 = 0.1638	
Largest diff. peak and hole	3.874 and -1.504 e.Å <sup>-3</sup>	



Structure of  $[\{(\text{Au}\{\text{P}(\text{p}\text{-FPh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_3[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 3\text{EtOH}$

4-2-4.  $[\{(Au\{P(p-ClPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 3EtOH$ 

## Procedure:

- ①  $H_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}] \cdot 14H_2O$  (M.W. = 2077.45) 0.104 g (0.050 mmol)を EtOH :  $H_2O$  = 5 : 1 混合溶媒 15 mL に溶解した。 (黄色透明溶液)
- ② 別途、 $[Au(RS-pyrrld)\{P(p-ClPh)_3\}]$  (M.W. = 690.70) 0.207 g (0.300 mmol)を  $CH_2Cl_2$  30 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ③ ②に①を滴々加えた。 (黄色微懸濁溶液)
- ④ 1 h.攪拌した。 (黄橙色懸濁溶液)
- ⑤ メンブランフィルター(JV 0.1  $\mu m$ )でろ過した。 (黄色透明溶液)
- ⑥ 暗所・室温で slow evaporation した。 (十日後、黄橙色透明板状結晶析出)
- ⑦ メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu m$ )で回収した。 (結晶性を失い、暗黄色粉体)
- ⑧ EtOH 20 mL で各 2 回洗浄した。
- ⑨ 真空乾燥を 2 h.行った。 (暗黄色粉体)

Properties: 暗黄色粉体。

DMSO に可溶。 $CH_2Cl_2$  に微溶。 $H_2O$ , EtOH,  $Et_2O$  に不溶。

Yield: 0.032 g (12.0%)

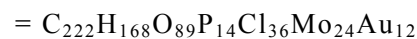
$[\{(Au\{P(p-ClPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 3EtOH$  (M.W. = 10635.80)での計算値。

## Characterization

## CHN Elemental Analysis:

	C	H	N	O	P	Cl	Mo	Au
Found	24.81	1.77	0.08					
Calcd.	25.07	1.59	—	13.39	4.08	12.00	21.65	22.22

Calcd.  $[\{(Au\{P(p-ClPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 3EtOH$



## TG/DTA:

R.T. -191.1 °C までに EtOH に基づく 1.54%の重量減。

$[\{(Au\{P(p-ClPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 3EtOH$ : 1.30%

*FT-IR:*

1575(m), 1560(w), 1479(m), 1388(m), 1301(vw), 1183(vw), 1088(s), 1062(m), 1012(m),  
957(s), 879(m), 802(vs), 751(s), 705(w), 631(vw), 572(w), 496(m), 454(vw)  $\text{cm}^{-1}$

*Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 25.2 °C):*

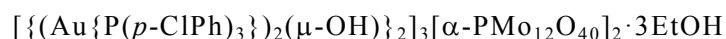
$\delta$      -3.29, 25.08 (main),  
          -0.46, -0.04, 41.79 (minor) ppm

*Solution  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 25.9 °C):*

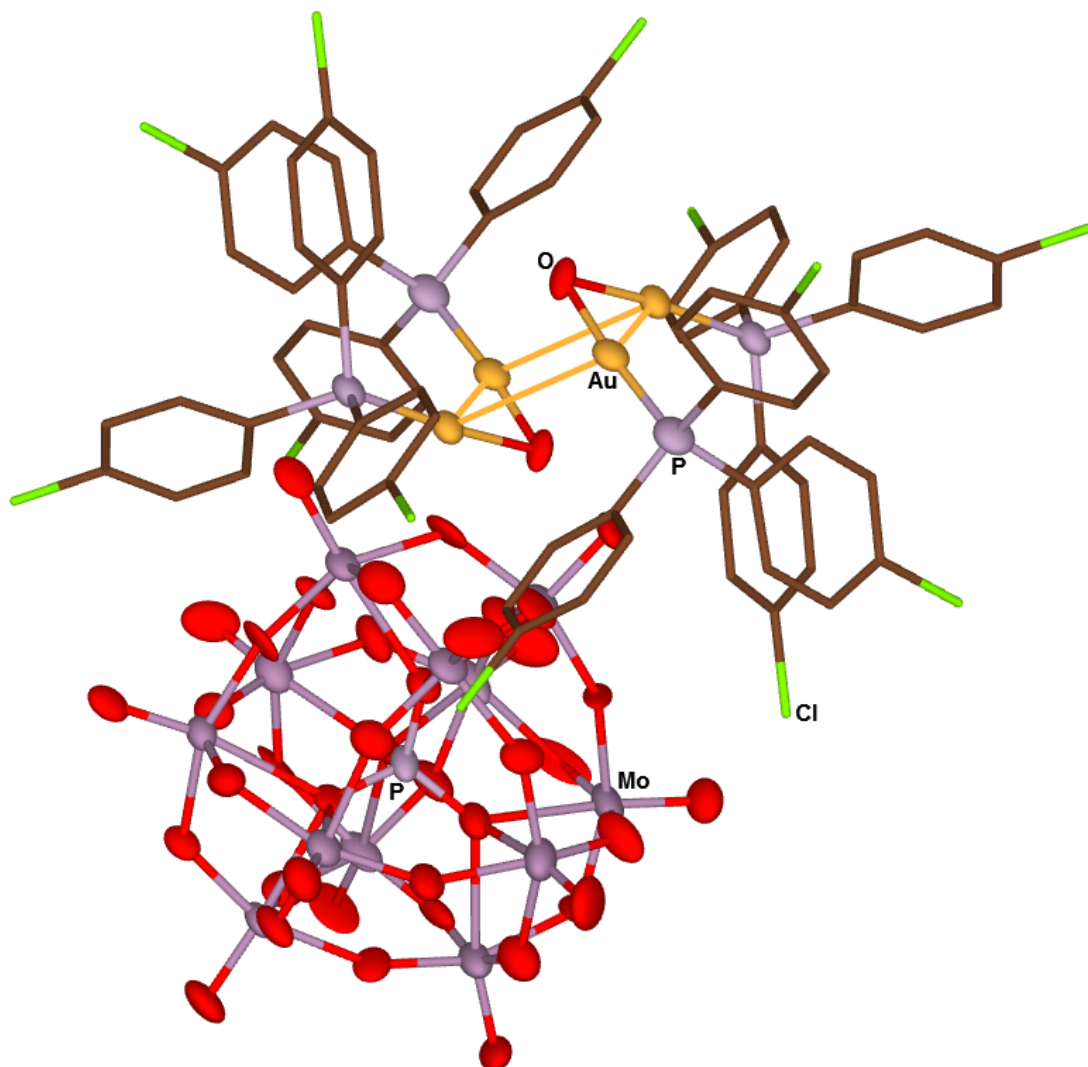
$\delta$      1.09 (t,  $J = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  solvate),  
          7.54–7.59 (m, *Ph*) ppm

*X-Ray Crystallography:*

Crystal data and structure refinement for



Empirical formula	C216 H150 Au12 Cl36 Mo24 O86 P14	
Formula weight	10497.30	
Temperature	100 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 17.823(3) Å	$\alpha = 68.125(3)^\circ$
	b = 22.894(4) Å	$\beta = 83.712(3)^\circ$
	c = 24.124(4) Å	$\gamma = 82.884(3)^\circ$
Volume	9043(3) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.928 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	6.032 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	4912	
Crystal size	0.26 × 0.09 × 0.03 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	0.91 to 28.42°	
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -29 ≤ k ≤ 30, -28 ≤ l ≤ 32	
Reflections collected	95659	
Independent reflections	44358 [R(int) = 0.0972]	
Completeness to theta = 28.42°	97.5%	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.8398 and 0.3030	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	44358 / 24 / 1747	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.999	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0753, wR2 = 0.1650	
R indices (all data)	R1 = 0.1790, wR2 = 0.1826	
Largest diff. peak and hole	3.444 and -2.167 e.Å <sup>-3</sup>	



Structure of  $[\{(\text{Au}\{\text{P}(\text{p}\text{-ClPh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2]_3[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 3\text{EtOH}$

## 4-3. Results and Discussion

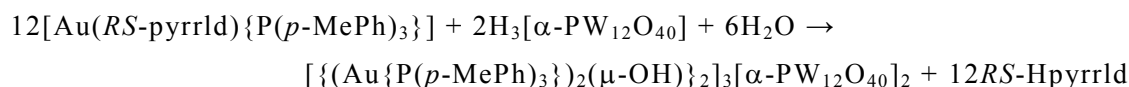
## Abbreviation:

$[\{(Au\{P(p-MePh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]_3[\alpha-PW_{12}O_{40}]_2 \cdot EtOH$	<b>Au<sub>4</sub>-p-Me-PW</b>
$[\{(Au\{P(p-MePh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}]_2$	<b>Au<sub>4</sub>-p-Me-PMo</b>
$[\{(Au\{P(p-FPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 3EtOH$	<b>Au<sub>4</sub>-p-F-PMo</b>
$[\{(Au\{P(p-ClPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 3EtOH$	<b>Au<sub>4</sub>-p-Cl-PMo</b>

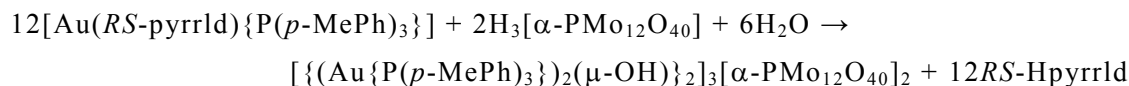
## Experiment

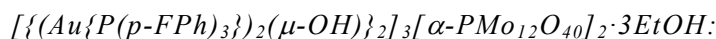
 $[\{(Au\{P(p-MePh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]_3[\alpha-PW_{12}O_{40}]_2 \cdot EtOH$ :

金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(*RS*-pyrrld){P(*p*-MePh)<sub>3</sub>}]をジクロロメタンに溶解した溶液に、ヘテロ原子 P の Keggin 型ポリ酸塩 H<sub>3</sub>[α-PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·7H<sub>2</sub>O をエタノール : 純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液を、モル比が 6 : 1 となるように加えることで淡黄白色粉体を得た。この粉体をジクロロメタン : エタノール = 3 : 1 混合溶媒に溶解し、slow evaporation することで橙色透明ブロック状結晶を得た(収率 78.0%)。

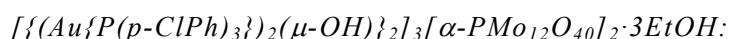
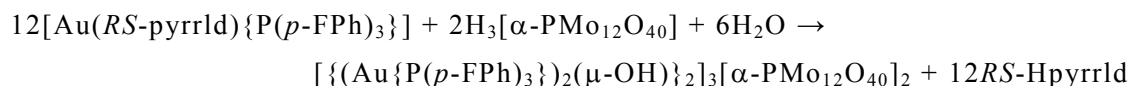
 $[\{(Au\{P(p-MePh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}]_2$ :

金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(*RS*-pyrrld){P(*p*-MePh)<sub>3</sub>}]をジクロロメタンに溶解した溶液に、ヘテロ原子 P の Keggin 型モリブドポリ酸塩 H<sub>3</sub>[α-PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·14H<sub>2</sub>O をエタノール : 純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液を、モル比が 6 : 1 となるように加えることで黄色粉体を得た。この粉体をジクロロメタン : エタノール = 3 : 1 混合溶媒に溶解し、slow evaporation することで黄色透明ブロック状結晶を得た。さらに minor product として緑色粉体が析出しており、構造解析以外のキャラクタリゼーションはできなかった。

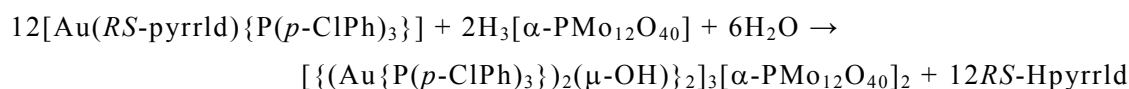




金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(RS-pyrrld){P(*p*-FPh)<sub>3</sub>}]をジクロロメタンに溶解した溶液に、ヘテロ原子 P の Keggin 型モリブドポリ酸塩 H<sub>3</sub>[α-PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·14H<sub>2</sub>O をエタノール : 純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液を、モル比が 6 : 1 となるように加え、得られた溶液をろ過し slow evaporation することで黄色透明板状結晶を得た(収率 27.9%)。



金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(RS-pyrrld){P(*p*-FPh)<sub>3</sub>}]をジクロロメタンに溶解した溶液に、ヘテロ原子 P の Keggin 型モリブドポリ酸塩 H<sub>3</sub>[α-PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·14H<sub>2</sub>O をエタノール : 純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液を、モル比が 6 : 1 となるように加え、得られた溶液をろ過し slow evaporation することで黄橙色透明板状結晶を得た(収率 12.1%)。

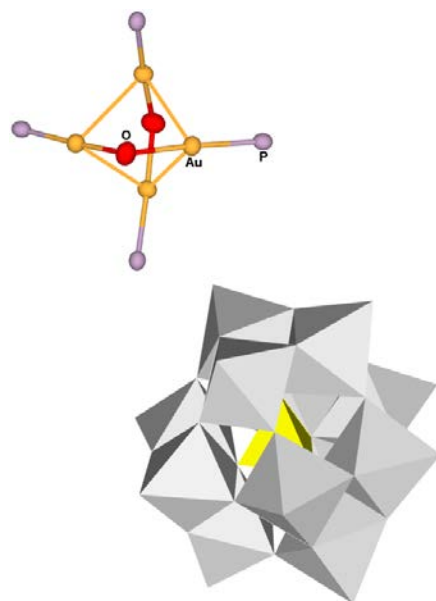




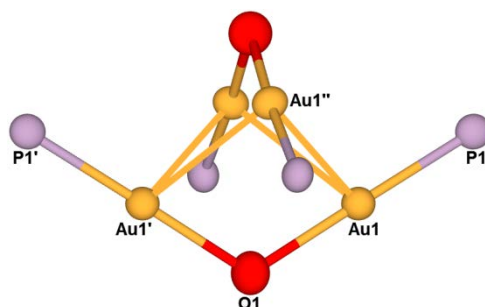
## X-Ray Crystallography

$[\{(Au\{P(p\text{-MePh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot \text{EtOH}$  (CCDC 940031):

$\mu\text{-OH}$  基で架橋されたホスファン金(I)二核錯体二量体をカウンターカチオンとする Keggin 型ポリ酸塩であった。金(I)二核錯体二量体カチオンは、二つの金(I)二核錯体が直交するように四本の *aurophilic interaction* で二量化しており、*crossed-edge arrangement* の二量体を形成していた。 $\mu\text{-OH}$  基で架橋された *crossed-edge arrangement* の金(I)二核錯体二量体の構造解析例は、現在までに一報しかない。<sup>71)</sup> 溶媒和の EtOH は CHN 元素分析, TG/DTA,  $^1\text{H}$  NMR から決定しているが、構造解析では *disorder* のためアサインできなかった。またポリ酸アニオンは全体が *disorder* していた。

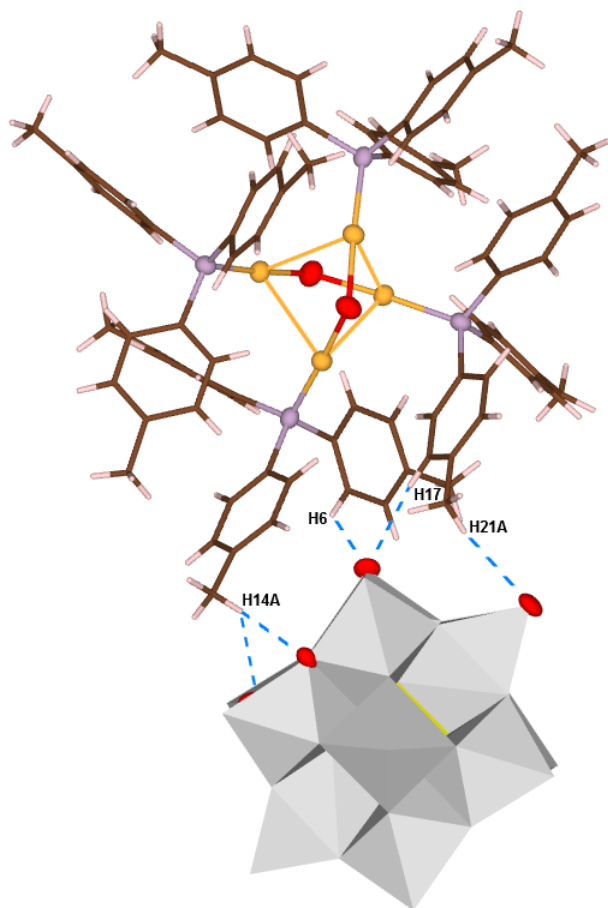


Polyhedral representation

Structure of  $[\{(Au\{P(p\text{-MePh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2]^{2+}$ 

Bond Length (Å)		Bond Angle (°)	
Au1...Au1''	2.9916(10)	Au1-O1-Au1'	116.1(8)

結晶構造中では、ホスファン配位子とポリ酸アニオンとの間で  $\text{CH}\cdots\text{O}_{\text{POM}}$  の水素結合が見られた。 $p$ -位の Me 基とポリ酸アニオンとの間に水素結合があり、このような  $p$ -位の相互作用が金(I)二核錯体二量体カチオン種を形成した要因の一つと考えられる。

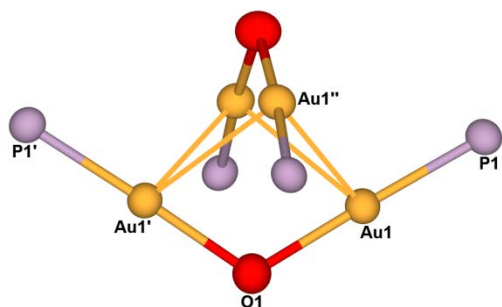


$\text{CH}\cdots\text{O}_{\text{POM}}$  interactions

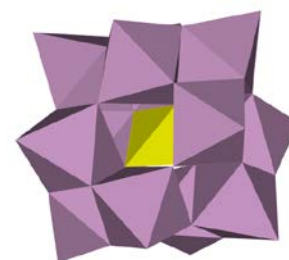
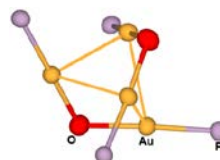
Interactions (Å)	
H6 $\cdots$ O3	2.436
H14A $\cdots$ O4	2.582
H14A $\cdots$ O6	2.689
H17 $\cdots$ O3	2.572
H21A $\cdots$ O3	2.684

$[\{(Au\{P(p\text{-MePh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2]_3[\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2$  (CCDC 940032):

$\mu\text{-OH}$  基で架橋されたホスファン金(I)二核錯体二量体をカウンターカチオンとする Keggin 型モリブドポリ酸塩であった。金(I)二核錯体二量体カチオンは **crossed-edge arrangement** の二量体を形成しており、これは **Au<sub>4</sub>-p-Me-PW** と同様の構造であった。ホスファン配位子とポリ酸アニオンの間の  $\text{CH}\cdots\text{O}_{\text{POM}}$  水素結合も同様に見られた。またポリ酸アニオンは全体が **disorder** していた。



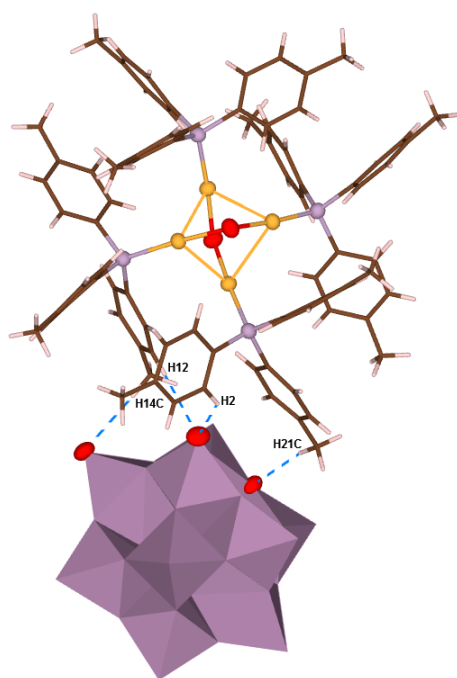
Structure of  $[\{(Au\{P(p\text{-MePh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2]^{2+}$



Polyhedral representation

Bond Length (Å)	
Au1 $\cdots$ Au1''	2.9911(7)

Bond Angle (°)	
Au1-O1-Au1'	115.2(6)

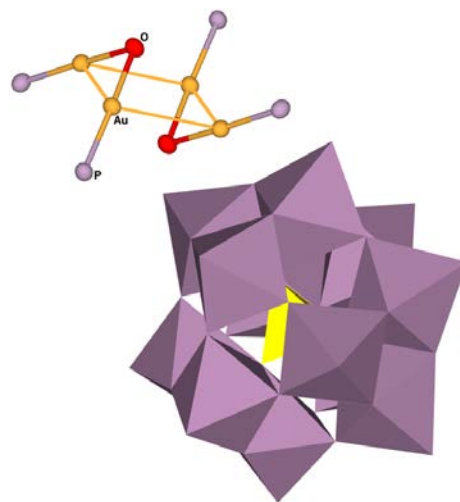


$\text{CH}\cdots\text{O}_{\text{POM}}$  interactions

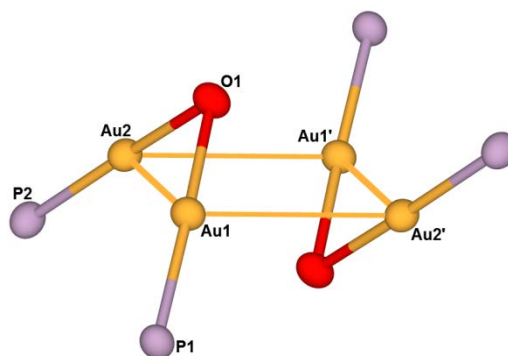
Interactions (Å)	
H2 $\cdots$ O3	2.427
H12 $\cdots$ O3	2.586
H14C $\cdots$ O3	2.698
H21C $\cdots$ O5	2.682

$[\{(Au\{P(p-FPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 3EtOH$  (CCDC 940033):

$\mu-OH$  基で架橋されたホスファン金(I)二核錯体二量体をカウンターカチオンとする Keggin 型モリブドポリ酸塩であった。金(I)二核錯体二量体カチオンは、二つの金(I)二核錯体が平行に並んで二本の *aurophilic interaction* で二量化しており、*parallel-edge arrangement* の二量体を形成していた。 $\mu-OH$  基で架橋された *parallel-edge arrangement* の金(I)二核錯体二量体の構造解析は現在まで報告されていない。Au–O–Au 角は *crossed-edge arrangement* の二量体よりも狭くなっており、その結果 *aurophilic interaction* は二核錯体間と比べ二核錯体内が短くなっていた。溶媒和の EtOH を四つアサインし、またポリ酸アニオンは全体が *disorder* していた。



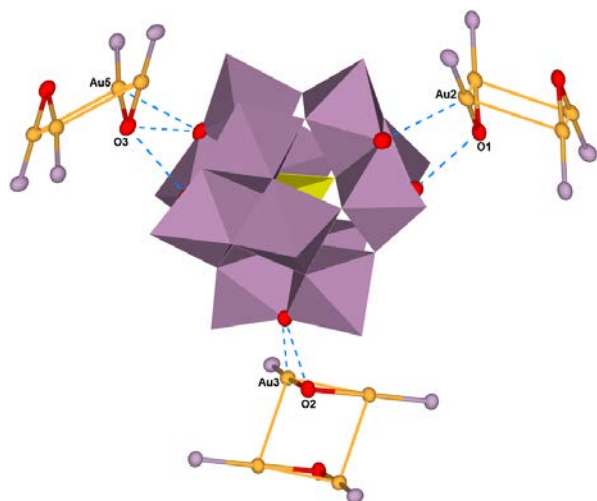
Polyhedral representation



Structure of  $[\{(Au\{P(p-FPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]^{2+}$

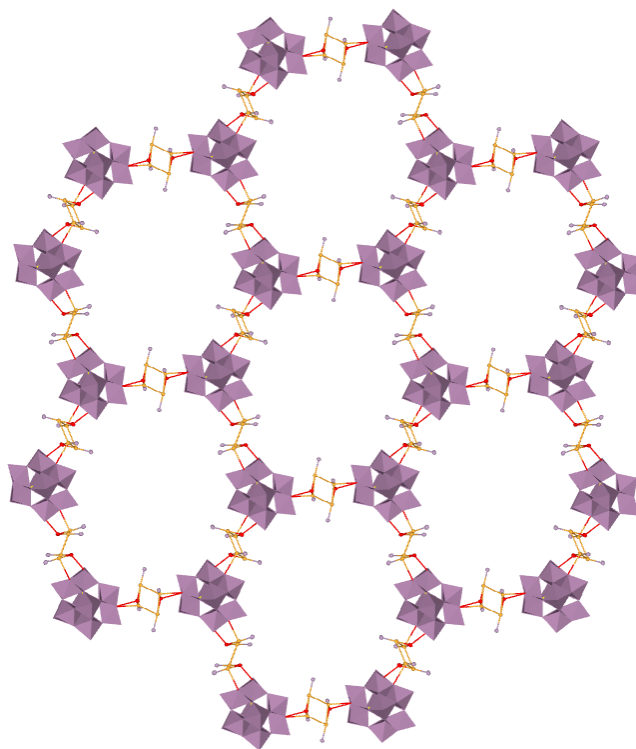
Bond Lengths (Å)		Bond Angles (°)	
Au1⋯Au2	2.9958(6)	Au1–O1–Au2	92.2(3)
Au1⋯Au2'	3.2804(6)	Au3–O2–Au4	91.7(2)
Au3⋯Au4	2.9880(6)	Au5–O3–Au6	98.6(3)
Au3⋯Au4'	3.1967(6)	Au1–Au2–Au1'	85.648(15)
Au5⋯Au6	3.1520(6)	Au2–Au1–Au2'	94.350(15)
Au5⋯Au6'	3.1919(6)	Au3–Au4–Au3'	92.841(14)
		Au4–Au3–Au4'	87.158(14)
		Au5–Au6–Au5'	89.081(14)
		Au6–Au5–Au6'	90.919(14)

結晶構造中では、金(I)二核錯体二量体カチオンとポリ酸アニオンの間に  $\text{Au}\cdots\text{O}_{\text{POM}}$  と  $\text{OH}\cdots\text{O}_{\text{POM}}$  の二種類の相互作用が確認された。これらの相互作用により、二次元の層状構造を形成していた。

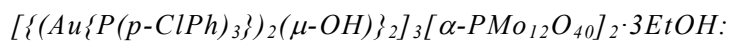


$\text{Au}_4\cdots\text{POM}$  interactions

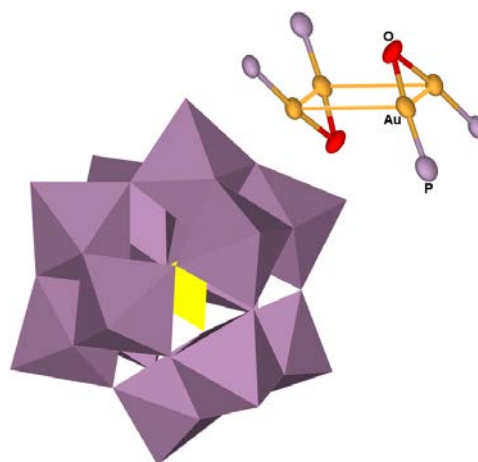
Interactions (Å)	
$\text{O1}\cdots\text{O35}$	2.840
$\text{O2}\cdots\text{O14}$	2.777
$\text{O3}\cdots\text{O7}$	3.010
$\text{O3}\cdots\text{O11}$	3.066
$\text{Au2}\cdots\text{O36}$	3.063
$\text{Au3}\cdots\text{O13}$	2.911
$\text{Au5}\cdots\text{O11}$	3.006



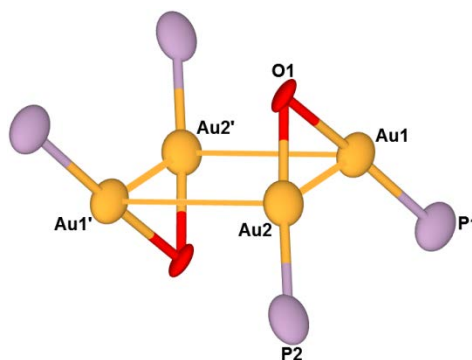
2D layer structure



$\mu$ -OH 基で架橋されたホスファン金(I)二核錯体二量体をカウンターカチオンとする Keggin 型モリブドポリ酸塩であった。金(I)二核錯体二量体カチオンは parallel-edge arrangement の二量体を形成しており、これは  $Au_4$ -*p*-F-PMo と同様の構造であった。Au5 と Au6 から成る金(I)二核錯体二量体カチオンは、二核錯体間の *aurophilic interaction* が長くなっていた。またポリ酸アニオンは全体が disorder していた。

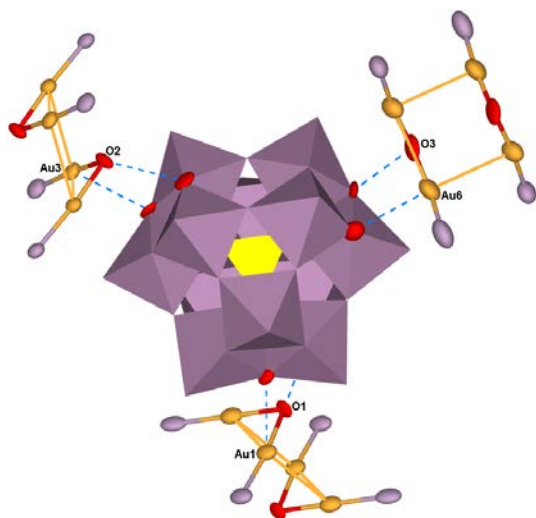


Polyhedral representation

Structure of  $[\{(Au\{P(p-ClPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]^{2+}$ 

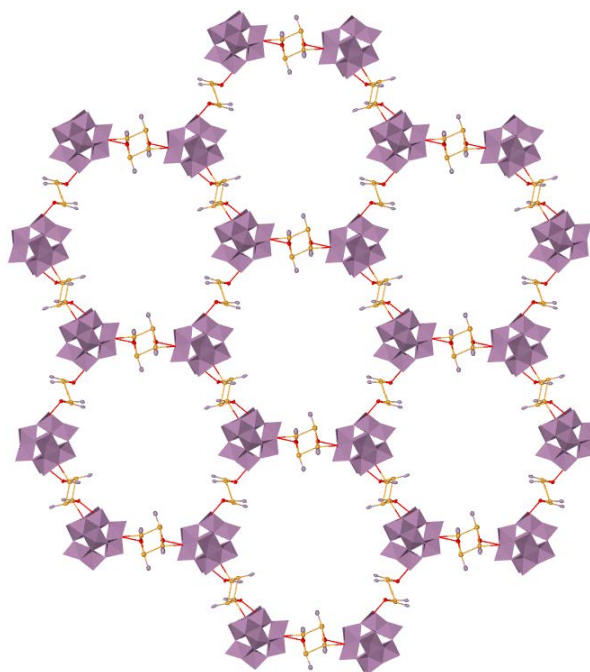
Bond Lengths (Å)		Bond Angles (°)	
Au1...Au2	3.0221(10)	Au1-O1-Au2	91.6(3)
Au1...Au2'	3.1656(9)	Au3-O2-Au4	92.7(3)
Au3...Au4	3.2527(9)	Au5-O3-Au6	94.5(5)
Au3...Au4'	3.0119(10)	Au1-Au2-Au1'	84.96(2)
Au5...Au6	3.0155(11)	Au2-Au1-Au2'	95.04(2)
Au5...Au6'	3.3951	Au3-Au4-Au3'	93.05(3)
		Au4-Au3-Au4'	86.95(3)
		Au5-Au6-Au5'	89.94
		Au6-Au5-Au6'	90.06

結晶構造中では、金(I)二核錯体二量体カチオンとポリ酸アニオンの間に  $\text{Au}\cdots\text{O}_{\text{POM}}$  と  $\text{OH}\cdots\text{O}_{\text{POM}}$  の二種類の相互作用が確認された。これらの相互作用により二次元層状構造を形成しており、これは **Au<sub>4</sub>-p-F-PMo** と類似した結晶構造であった。



Au<sub>4</sub>⋯POM interactions

Interactions (Å)	
O1⋯O21	3.173
O2⋯O34	2.791
O3⋯O39	2.89
Au1⋯O32	2.997
Au3⋯O29	3.008
Au6⋯O38	2.957



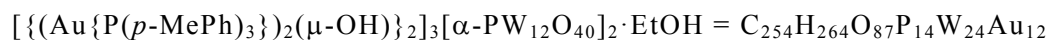
2D layer structure

## CHN Elemental Analysis and TG/DTA

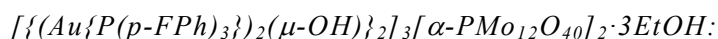


単結晶 X 線構造解析で確認された組成に、溶媒和として 1 個の EtOH を加えた組成で実測値と計算値が一致した。1 個の EtOH は、大気圧下で測定した TG/DTA の結果と対応していた。

	C	H	N	O	P	W	Au
Found	25.80	2.14	0.12				
Calcd.	25.60	2.23	—	11.68	3.64	37.02	19.83

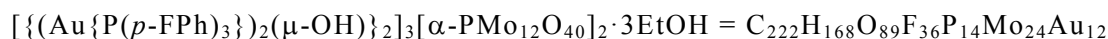


Weight loss	0.55% below 258.3 °C
Calcd.	0.39% for 1EtOH



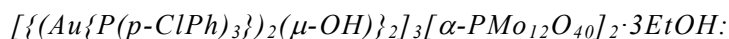
単結晶 X 線構造解析で確認された組成に、溶媒和として 3 個の EtOH を加えた組成で実測値と計算値が一致した。3 個の EtOH は、大気圧下で測定した TG/DTA の結果と対応していた。

	C	H	N	O	F	P	Mo	Au
Found	26.29	1.37	0.06					
Calcd.	26.55	1.69	—	14.18	6.81	4.32	22.93	23.53



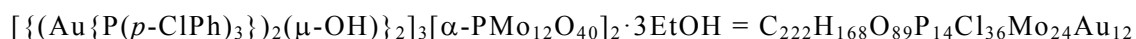
Weight loss	1.40% below 223.4 °C
Calcd.	1.38% for 3EtOH





単結晶 X 線構造解析で確認された組成に、溶媒和として 2 個の EtOH を加えた組成で実測値と計算値が一致した。

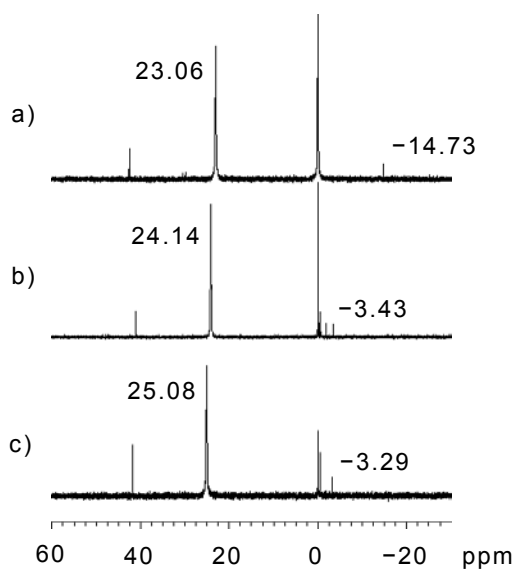
	C	H	N	O	P	Cl	Mo	Au
Found	24.81	1.77	0.08					
Calcd.	25.07	1.59	—	13.39	4.08	12.00	21.65	22.22



*Solution*  $^{31}P\{^1H\}$  NMR:

DMSO- $d_6$  中では、**Au<sub>4</sub>-*p*-Me-PW**, **Au<sub>4</sub>-*p*-F-PMo**, **Au<sub>4</sub>-*p*-Cl-PMo** で main ピークとしてホスファン配位子に基づくピークが一本線ピークで観測された。また 42.0 ppm 付近に minor ピークが観測されており、金(I)二核錯体二量体カチオンは DMSO- $d_6$  中での安定性が低いと考えられる。

ポリ酸アニオンに基づくピークは、**Au<sub>4</sub>-*p*-Me-PW** では一本線で観測されているものの、**Au<sub>4</sub>-*p*-F-PMo** と **Au<sub>4</sub>-*p*-Cl-PMo** では main ピークの他に複数の minor ピークも観測された。モリブドポリ酸塩の DMSO- $d_6$  中での安定性が低く、ホスファン配位子に基づく minor ピークが観測されたこととも対応する。



Solution  $^{31}P\{^1H\}$  NMR spectra

a) **Au<sub>4</sub>-*p*-Me-PW**, b) **Au<sub>4</sub>-*p*-F-PMo**, c) **Au<sub>4</sub>-*p*-Cl-PMo**

*FT-IR:*

**Au<sub>4</sub>-*p*-Me-PW** と **Au<sub>4</sub>-*p*-F-PMo**, **Au<sub>4</sub>-*p*-Cl-PMo** で *RS*-pyrrld<sup>-</sup>の C=O 伸縮振動に基づく振動バンドが消失しており、脱離を確認した。 $\alpha$ -Keggin 型ポリ酸骨格に基づく振動バンドには変化がなかった。これは <sup>31</sup>P NMR の結果とも対応している。

	C=O	P-O	M-O
<b>Au<sub>4</sub>-<i>p</i>-Me-PW</b>	—	1079	978, 896, 820
<b>Au<sub>4</sub>-<i>p</i>-F-PMo</b>	—	1062	957, 879, 799
<b>Au<sub>4</sub>-<i>p</i>-Cl-PMo</b>	—	1062	957, 879, 802

*Solution <sup>1</sup>H NMR:*

**Au<sub>4</sub>-*p*-Me-PW**, **Au<sub>4</sub>-*p*-F-PMo**, **Au<sub>4</sub>-*p*-Cl-PMo** で *RS*-pyrrld<sup>-</sup>に基づくピークが消失しており、脱離を確認した。これは FT-IR の結果とも対応している。いずれの化合物にも溶媒和の EtOH に基づくピークが観測された。

	EtOH	Me	Ph
<b>Au<sub>4</sub>-<i>p</i>-Me-PW</b>	1.06(t)	2.27(s)	7.14–7.32(m)
<b>Au<sub>4</sub>-<i>p</i>-F-PMo</b>	1.09(t), 3.39(q)	—	7.40–7.66(m)
<b>Au<sub>4</sub>-<i>p</i>-Cl-PMo</b>	1.09(t)	—	7.54–7.59(m)

s: singlet, t: triplet, q: quartet, m: multiplet

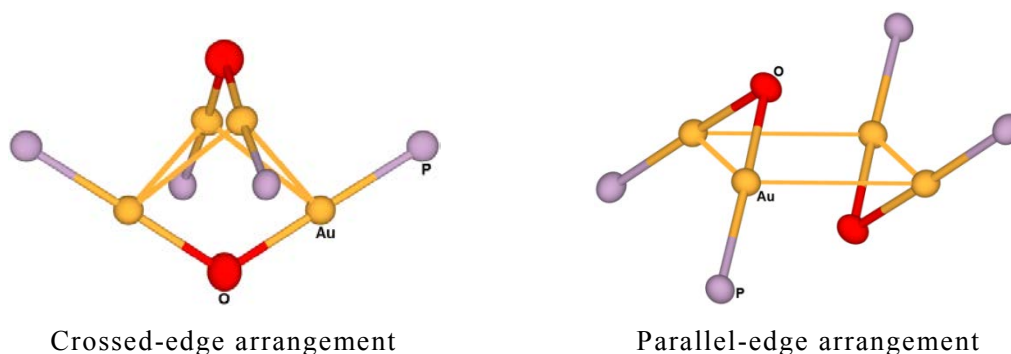
## 4-4. Conclusion

フェニル基の *p*-位を置換したホスファン配位子を用い、金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(*RS*-pyrrld){P(*p*-RPh)<sub>3</sub>}] (R = Me, F, Cl)とヘテロ原子 P の Keggin 型ポリ酸塩の free acid 型 H<sub>3</sub>[α-PM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·*n*H<sub>2</sub>O (M = W, Mo)との反応から、二種類のμ-OH 基で架橋されたホスファン金(I)二核錯体二量体をカウンターカチオンとする Keggin 型ポリ酸塩 [{(Au{P(*p*-RPh)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-OH)}<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[α-PM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub>·*n*EtOH を形成させた。同じポリ酸塩を用いてもホスファン配位子の違いによって異なる金(I)クラスターカチオン種が形成され、ホスファン配位子が金(I)単核種のクラスター化に影響を与えることを明らかにした。またホスファン配位子の置換基も金(I)クラスター構造に影響を与えた。

一方の金(I)二核錯体二量体 [{(Au{P(*p*-MePh)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-OH)}<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>は、μ-OH 基で架橋された金(I)二核錯体が直交するように四本の *aurophilic interaction* で二量化した *crossed-edge arrangement* の二量体だった。*Crossed-edge arrangement* の構造をもつ金(I)二核錯体二量体は Cl, Br, I 架橋で報告例があり、μ-OH 基で架橋された金(I)二核錯体二量体は一報のみである。<sup>71-73)</sup>

もう一方の金(I)二核錯体二量体 [{(Au{P(*p*-XPh)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-OH)}<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (X = F, Cl)は、μ-OH 基で架橋された金(I)二核錯体が平行に並んで二本の *aurophilic interaction* で二量化した *parallel-edge arrangement* の二量体だった。*Parallel-edge arrangement* の構造をもつ金(I)二核錯体二量体は S 架橋で報告例があるが、μ-OH 基で架橋された金(I)二核錯体二量体は報告されていない。<sup>74-79)</sup>

ホスファン配位子の置換基の違いにより異なる金(I)二核錯体二量体カチオンが形成され、これは置換基とポリ酸アニオンとの間の相互作用の違いによる。結晶構造を作る際にホスファン配位子が影響し、その結果様々な構造の金(I)クラスターカチオン種が形成することを見出した。



## Chapter 5

***Synthesis and Structure of Intercluster Compounds Composed of Dimeric Dinuclear Phosphanegold(I) Cations and POM Anions Linked by Monomeric Phosphanegold(I) Units******Abstract***

第四章ではポリ酸塩をテンプレートとした金(I)単核種のクラスター化に対し、ホスファン配位子もまた影響を与えることを明らかにした。フェニル基の *p*-位を置換したホスファン配位子を用いることで、 $\mu$ -OH 基で架橋された金(I)二核錯体二量体カチオンが形成される。これらは *p*-位の置換基に依存し、crossed-edge arrangement の二量体と parallel-edge arrangement の二量体の二種類が形成される。

本研究では金(I)二核錯体二量体カチオンの形成に対するポリ酸塩の依存性を調べるため、ヘテロ原子 Si の Keggin 型モリブドポリ酸塩を用い、フェニル基の *p*-位を置換したホスファン配位子を含む金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体との反応から、ホスファン金(I)二核錯体二量体カチオンに加えて稜共有 O 原子に二つの金(I)単核ユニットが結合したモリブドポリ酸アニオンから成るクラスター間化合物を形成させた。第三章で明らかにしたように、ポリ酸アニオンに結合した金(I)単核ユニットは金(I)クラスターカチオン種を形成する中間体を示している。溶液中の  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR から、金(I)二核錯体二量体カチオンと金(I)単核ユニットの間での速い交換が起こっていることが示唆された。ポリ酸塩をテンプレートとした金(I)二核錯体二量体カチオンの形成においても、ポリ酸表面の稜共有 O 原子が重要な働きをすることが明らかになった。

本章では二種類の金(I)二核錯体二量体カチオンと稜共有 O 原子上に二つの金(I)単核ユニットが結合した Keggin 型モリブドポリ酸アニオンから成るクラスター間化合物の合成法、結晶構造、各種キャラクタリゼーションの結果について報告する。

### 5-1. Reagents / Analytical Procedures

#### Reagents

##### ISOTEC:

Dimethyl-*d*<sub>6</sub>-sulfoxide (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO

##### Wako:

Dichloromethane CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Diethyl ether Et<sub>2</sub>O

Ethanol EtOH

H<sub>4</sub>[ $\alpha$ -SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] $\cdot$ 12H<sub>2</sub>O は文献<sup>66)</sup>を参考に合成した。

[Au(*RS*-pyrrld){P(*p*-XPh)<sub>3</sub>}] (X = F, Cl)は文献<sup>64)</sup>を参考に合成した。

*Analytical Procedures**CHN Elemental Analysis:*

PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer

*TG/DTA:*

Rigaku Thermo Plus 2 series TG/DTA TG 8120  
under air, room temperature to 500 °C, 4 °C/min.

*FT-IR:*

Jasco FT/IR-4100 Spectrometer  
KBr disks, under air, room temperature

*Solid-state Cross-Polarization Magic-Angle-Spinning (CPMAS) NMR:*

JEOL JNM-ECP 300 FT-NMR spectrometer  
<sup>31</sup>P (121.00 MHz) 6 mm o.d. rotors, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (δ = 1.6, external standard)

*Solution NMR:*

JEOL JNM-ECP 500 FT-NMR spectrometer  
<sup>1</sup>H (500.00 MHz) 5 mm o.d. tubes, TMS (δ = 0, internal standard)  
<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (202.00 MHz) 5 mm o.d. tubes, 25% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aq. (δ = 0, external standard)

*X-Ray Crystallography:*

Bruker AXS SMART APEX CCD diffractometer (Mo-Kα, λ = 0.71069 Å)  
Rigaku VariMax with Saturn CCD diffractometer (Mo-Kα, λ = 0.71069 Å)  
mounted on cryoloops using liquid paraffin, cooled by N<sub>2</sub> gas  
direct methods (SHELXS-97), full-matrix least-squares procedure on F<sup>2</sup> (SHELXL-97)

## 5-2. Synthesis

5-2-1.  $[\{(Au\{P(p-FPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2][\alpha-SiMo_{12}O_{40}(Au\{P(p-FPh)_3\})_2]$ 

## Procedure:

- ①  $H_4[\alpha-SiMo_{12}O_{40}] \cdot 12H_2O$  (M.W. = 2039.54) 0.102 g (0.050 mmol)を EtOH :  $H_2O$  = 5 : 1 混合溶媒 15 mL に溶解した。 (黄色透明溶液)
- ② 別途、 $[Au(RS-pyrrld)\{P(p-FPh)_3\}]$  (M.W. = 641.34) 0.192 g (0.300 mmol)を  $CH_2Cl_2$  25 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ③ ②に①を滴々加えた。 (黄色透明溶液)
- ④ 1 h.攪拌した。 (黄色微懸濁溶液)
- ⑤ ひだ折りろ紙(Whatman No.5)でろ過した。 (黄色透明溶液)
- ⑥ 暗所・室温で slow evaporation した。 (三日後、黄色透明針状結晶析出)
- ⑦ メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu m$ )で回収した。 (結晶性を失い、黄色粉体)
- ⑧ EtOH,  $Et_2O$  20 mL で各 2 回洗浄した。
- ⑨ 真空乾燥を 2 h.行った。 (黄色粉体)

Properties: 黄色粉体。

DMSO に可溶。EtOH,  $Et_2O$  に不溶。

Yield: 0.181 g (73.4%)

$[\{(Au\{P(p-FPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2][\alpha-SiMo_{12}O_{40}(Au\{P(p-FPh)_3\})_2]$  (M.W. = 4932.71)での計算値。

## Characterization

## CHN Elemental Analysis:

	C	H	N	O	F	Si	P	Mo	Au
Found	26.36	1.02	0.05						
Calcd.	26.30	1.51	—	13.62	6.93	0.57	3.77	23.34	23.96

Calcd.  $[\{(Au\{P(p-FPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2][\alpha-SiMo_{12}O_{40}(Au\{P(p-FPh)_3\})_2]$

=  $C_{108}H_{74}O_{42}F_{18}Si_1P_6Mo_{12}Au_6$

*TG/DTA:*

R.T.–204.0 °C までに溶媒和に基づく重量減無し。

*FT-IR:*

1590(s), 1496(s), 1396(w), 1302(vw), 1278(vw), 1238(m), 1161(m), 1104(w), 1013(vw),  
990(vw), 956(m), 906(vs), 876(w), 828(m), 795(s), 709(vw), 641(vw), 619(vw), 534(m),  
451(w), 411(vw)  $\text{cm}^{-1}$

*Solid-state CPMAS  $^{31}\text{P}$  NMR (R.T.):*

$\delta$  21.1, 23.1 ppm

*Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 26.3 °C):*

$\delta$  23.23 (main),  
41.06 (minor) ppm

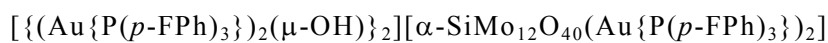
*Solution  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 25.7 °C):*

$\delta$  7.38–7.64 (m, *Ph*) ppm

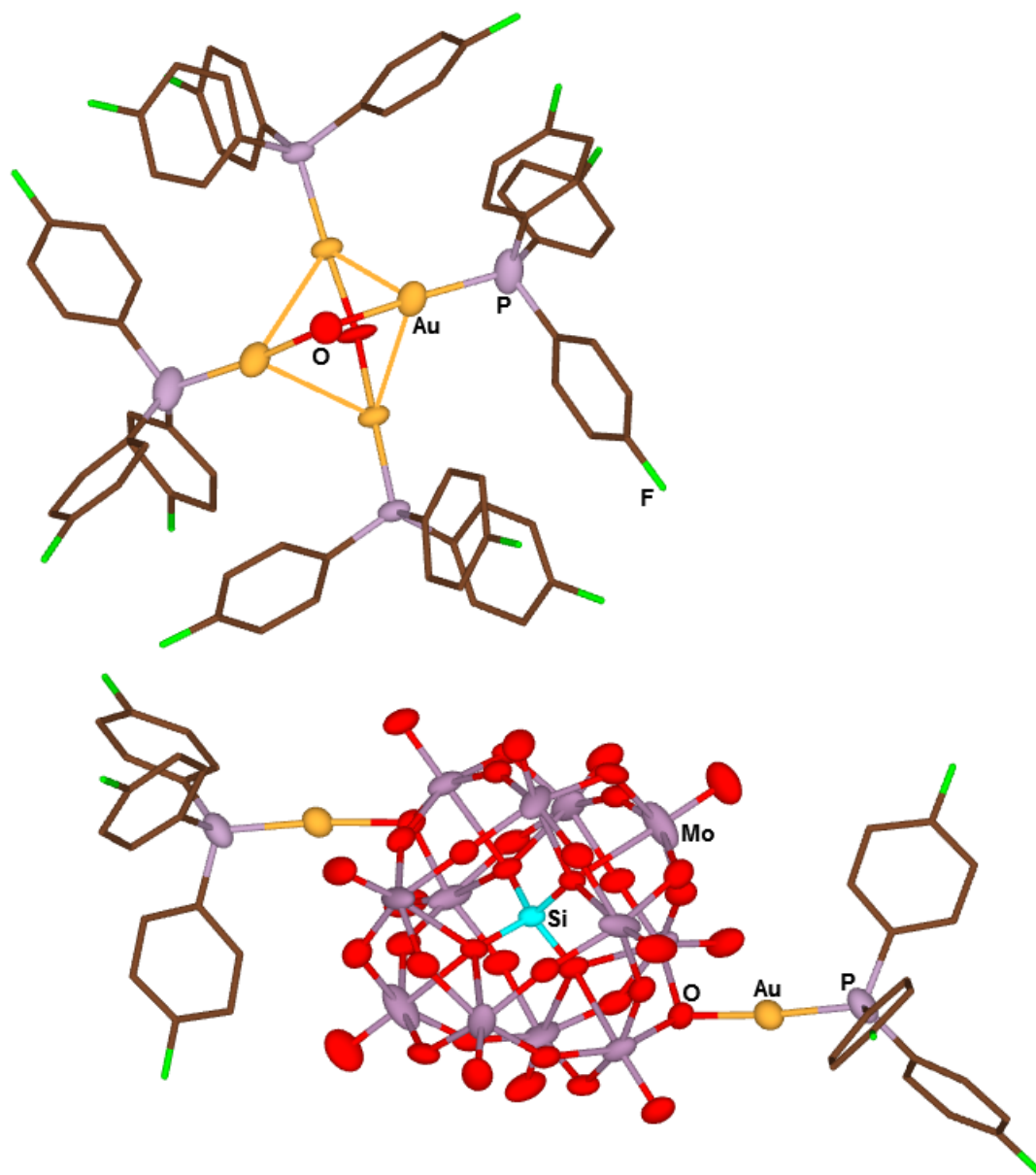


*X-Ray Crystallography:*

Crystal data and structure refinement for



Empirical formula	C108 H74 Au6 F18 Mo12 O42 P6 Si	
Formula weight	4932.66	
Temperature	120 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 27.245(5) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 14.797(3) Å	$\beta = 93.15(3)^\circ$
	c = 34.924(7) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	14058(5) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	2.331 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	7.436 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	9203	
Crystal size	0.30 × 0.06 × 0.01 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.10 to 27.49°	
Index ranges	-35 ≤ h ≤ 35, -19 ≤ k ≤ 19, -45 ≤ l ≤ 45	
Reflections collected	97135	
Independent reflections	16018 [R(int) = 0.0660]	
Completeness to theta = 27.49°	99.3%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9293 and 0.2138	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	16018 / 0 / 871	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.119	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0670, wR2 = 0.1489	
R indices (all data)	R1 = 0.0745, wR2 = 0.1543	
Largest diff. peak and hole	6.177 and -2.810 e.Å <sup>-3</sup>	



Structure of  $[\{(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-FPh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2][\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-FPh})_3\})_2]$

5-2-2.  $[\{(Au\{P(p-ClPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2][\alpha-SiMo_{12}O_{40}(Au\{P(p-ClPh)_3\})_2]\cdot EtOH$ *Procedure:*

- ①  $H_4[\alpha-SiMo_{12}O_{40}] \cdot 12H_2O$  (M.W. = 2039.54) 0.102 g (0.050 mmol)を EtOH :  $H_2O$  = 5 : 1 混合溶媒 15 mL に溶解した。 (黄色透明溶液)
- ② 別途、 $[Au(RS-pyrrld)\{P(p-ClPh)_3\}]$  (M.W. = 690.70) 0.207 g (0.300 mmol)を  $CH_2Cl_2$  15 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ③ ②に①を静かに加えた。
- ④ 密閉して暗所・室温で静置した。 (五日後、橙色透明板状結晶と淡黄白色粉体析出)
- ⑤ 溶液を捨て、EtOHを加えてデカンテーションを数回行った。
- ⑥ メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu m$ )で回収した。 (結晶性を失い、黄橙色粉体)
- ⑦ EtOH,  $Et_2O$  20 mL で各 2 回洗浄した。
- ⑧ 凍結乾燥を 2 h.行った。 (黄橙色粉体)

*Properties:* 黄橙色粉体。

DMSO に可溶。 $H_2O$ , EtOH,  $Et_2O$  に不溶。

*Yield:* 0.102 g (38.7%)

$[\{(Au\{P(p-ClPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2][\alpha-SiMo_{12}O_{40}(Au\{P(p-ClPh)_3\})_2]\cdot EtOH$  (M.W. = 5274.97)での計算値。

*Characterization**CHN Elemental Analysis:*

	C	H	N	O	Si	P	Cl	Mo	Au
Found	25.13	1.72	0.00						
Calcd.	25.05	1.53	—	13.04	0.53	3.52	12.10	21.83	22.40

Calcd.  $[\{(Au\{P(p-ClPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2][\alpha-SiMo_{12}O_{40}(Au\{P(p-ClPh)_3\})_2]\cdot EtOH$

=  $C_{110}H_{80}O_{43}Si_1P_6Cl_{18}Mo_{12}Au_6$

*TG/DTA:*

R.T.–232.0 °C までに EtOH に基づく 0.72%の重量減。

$[\{(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-ClPh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2][\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{Au}\{\text{P}(p\text{-ClPh})_3\})_2]\cdot\text{EtOH}$ : 0.87%

*FT-IR:*

1576(m), 1561(w), 1480(s), 1389(m), 1301(vw), 1269(vw), 1183(vw), 1141(vw),  
1088(vs), 1012(m), 991(vw), 955(s), 906(vs), 876(w), 795(vs), 751(s), 705(w), 631(w),  
569(m), 535(w), 496(m), 454(vw)  $\text{cm}^{-1}$

*Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 26.7 °C):*

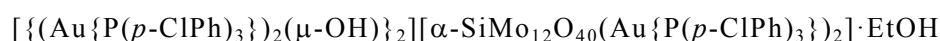
$\delta$      24.07 (main),  
          41.71 (minor)   ppm

*Solution  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 25.7 °C):*

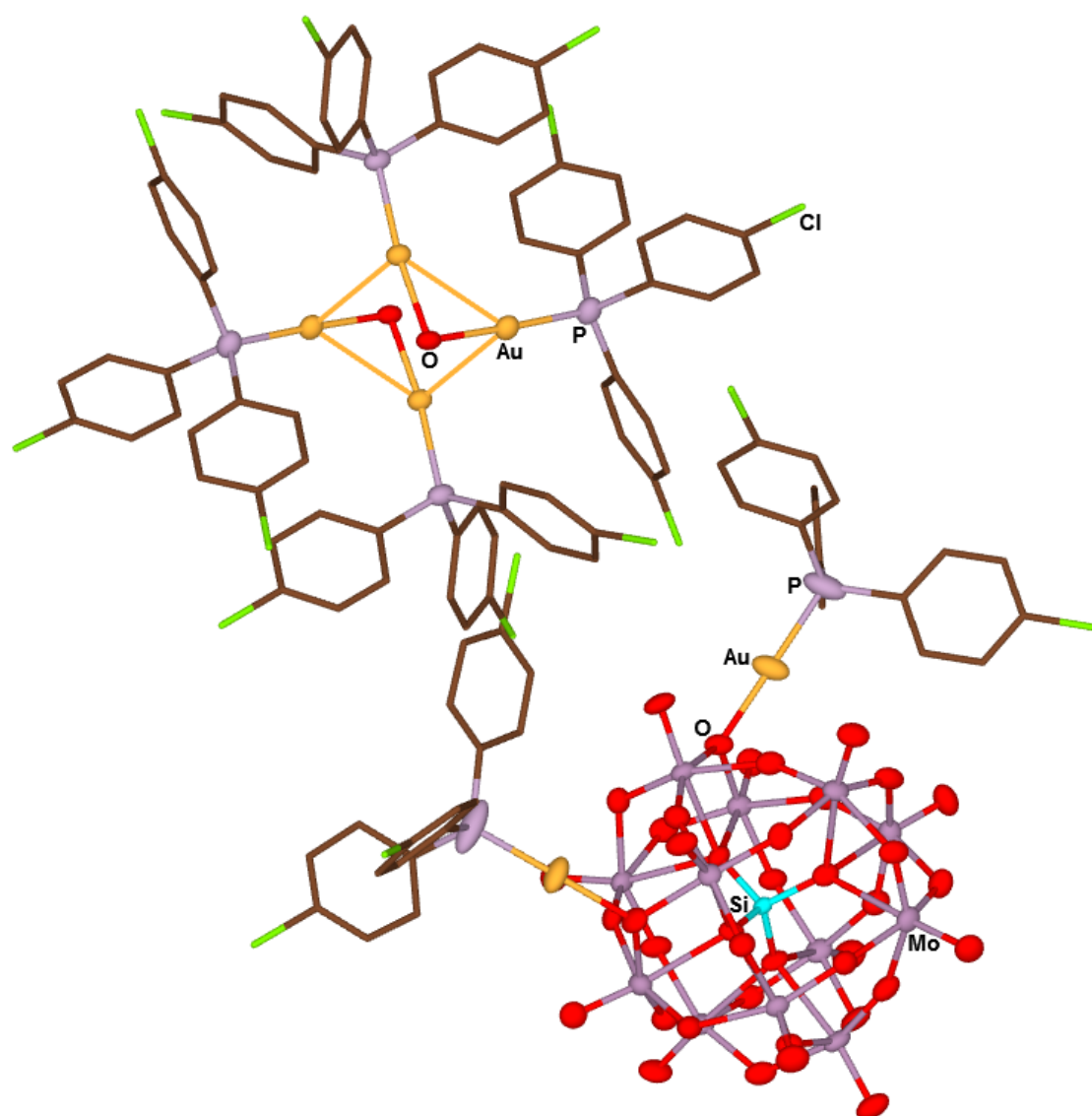
$\delta$      1.09 (t,  $J = 6.9$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  solvate),  
          7.38–7.64 (m, *Ph*)   ppm

*X-Ray Crystallography:*

Crystal data and structure refinement for



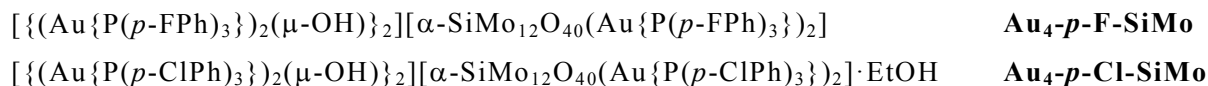
Empirical formula	C108 H72 Au6 Cl18 Mo12 O42 P6 Si	
Formula weight	5226.75	
Temperature	100 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 17.2349(14) Å	$\alpha = 95.3260(10)^\circ$
	b = 17.2715(14) Å	$\beta = 101.8900(10)^\circ$
	c = 31.040(3) Å	$\gamma = 108.2240(10)^\circ$
Volume	8464.3(12) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	2.051 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	6.442 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	4888	
Crystal size	0.22 × 0.14 × 0.08 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.26 to 28.32°	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -22 ≤ k ≤ 23, -37 ≤ l ≤ 41	
Reflections collected	88745	
Independent reflections	41577 [R(int) = 0.0348]	
Completeness to theta = 28.32°	98.7%	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.6268 and 0.3315	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	41577 / 0 / 1738	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.040	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0451, wR2 = 0.1206	
R indices (all data)	R1 = 0.0618, wR2 = 0.1276	
Largest diff. peak and hole	4.294 and -3.368 e.Å <sup>-3</sup>	



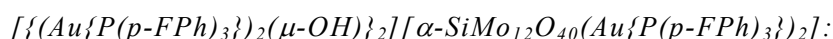
Structure of  $[\{(Au\{P(p\text{-ClPh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2][\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}(Au\{P(p\text{-ClPh})_3\})_2]\cdot\text{EtOH}$

## 5-3. Results and Discussion

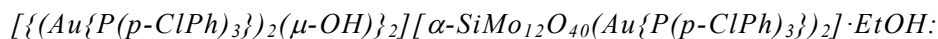
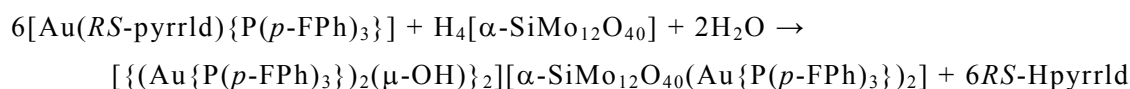
## Abbreviation:



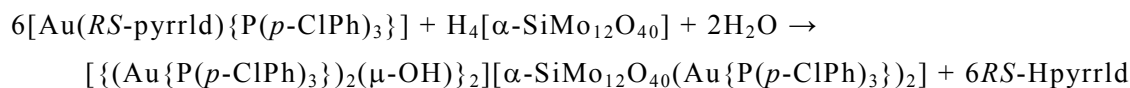
## Experiment



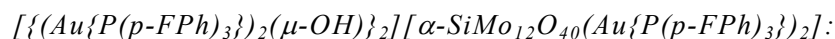
金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体  $[Au(RS-pyrrld)\{P(p-FPh)_3\}]$  をジクロロメタンに溶解した溶液に、ヘテロ原子 Si の Keggin 型モリブドポリ酸塩  $H_4[\alpha-SiMo_{12}O_{40}] \cdot 12H_2O$  をエタノール : 純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液を、モル比が 6 : 1 となるように加え、得られた溶液をろ過し slow evaporation することで黄色透明針状結晶を得た(収率 73.4%)。



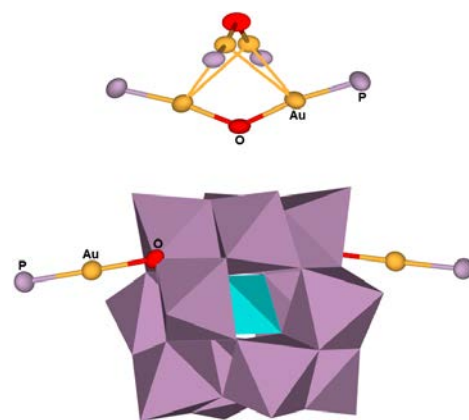
金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体  $[Au(RS-pyrrld)\{P(p-ClPh)_3\}]$  をジクロロメタンに溶解した溶液に、ヘテロ原子 Si の Keggin 型モリブドポリ酸塩  $H_4[\alpha-SiMo_{12}O_{40}] \cdot 12H_2O$  をエタノール : 純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液を、モル比が 6 : 1 となるように加え、液液拡散法で反応させることで橙色透明板状結晶を得た(収率 38.7%)。Byproduct として淡黄白色粉体が析出するが、エタノールでデカンテーションを数回行うことで除去している。



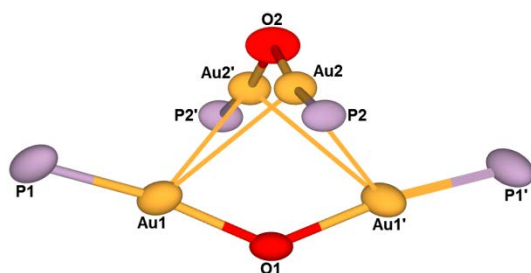
## X-Ray Crystallography



$\mu$ -OH 基を二つ含むホスファン金(I)二核錯体二量体カチオンに加え、ヘテロ原子 Si の Keggin 型モリブドポリ酸アニオンの稜共有 O 原子に二つの金(I)単核ユニットが結合していた。金(I)二核錯体二量体カチオンの構造は、金(I)二核錯体が直交するように二量化した *crossed-edge arrangement* の二量体だった。*p*-位を Me 基で置換したホスファン配位子を含む *crossed-edge arrangement* の二量体  $[\{(Au\{P(p-MePh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]^{2+}$  と比べ、Au–O–Au 角が広がっていた。金(I)単核ユニットは、二つの B-site の稜共有 O 原子上に結合していた。



Polyhedral representation

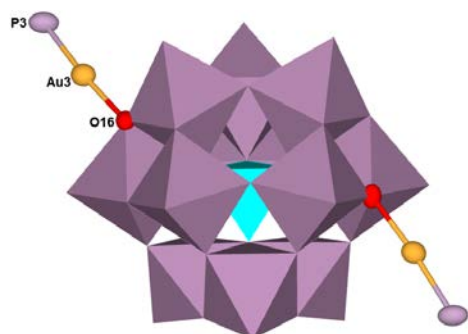
Structure of  $[\{(Au\{P(p-FPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]^{2+}$ 

## Bond Lengths (Å)

Au1... Au2	3.1779(9)
Au1... Au2'	3.3501(9)

## Bond Angles (°)

Au1–O1–Au1'	134.5(5)
Au2–O2–Au2'	139.3(5)

Structure of  $[\alpha-SiMo_{12}O_{40}(Au\{P(p-FPh)_3\})_2]^{2-}$ 

## Bond Length (Å)

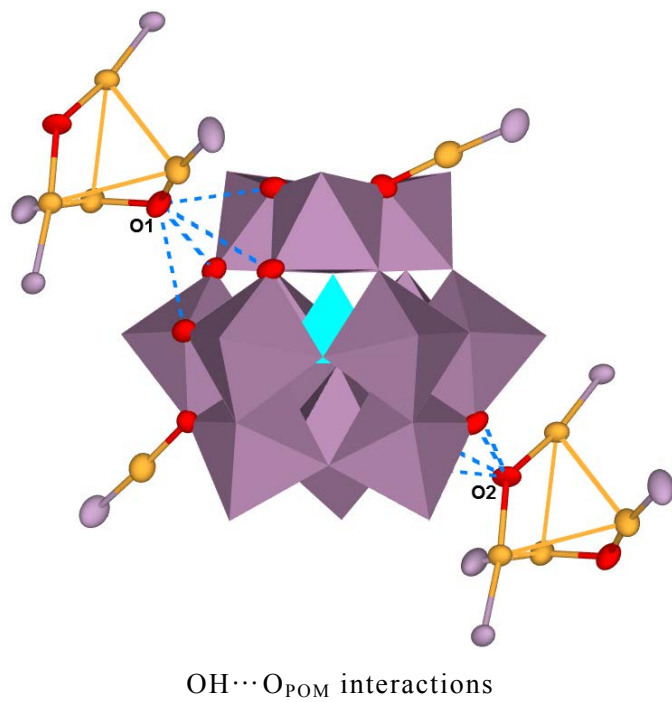
Au3–O16	2.067(7)
---------	----------

## Bond Angle (°)

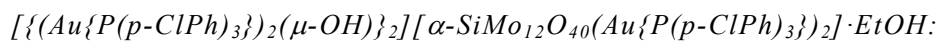
O16–Au3–P3	175.1(2)
------------	----------



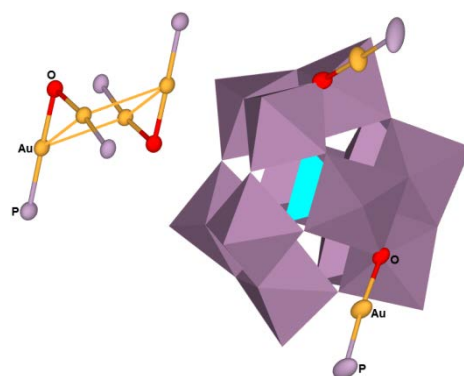
結晶構造中では、金(I)二核錯体二量体カチオンの $\mu$ -OH基とポリ酸アニオンの間に $\text{OH}\cdots\text{O}_{\text{POM}}$ の水素結合が見られた。このような相互作用を形成することで、金(I)クラスターカチオン種が安定化されていると考えられる。



Interactions (Å)	
O1 $\cdots$ O9	3.174
O1 $\cdots$ O15	3.141
O2 $\cdots$ O13	3.198
O2 $\cdots$ O18	3.103

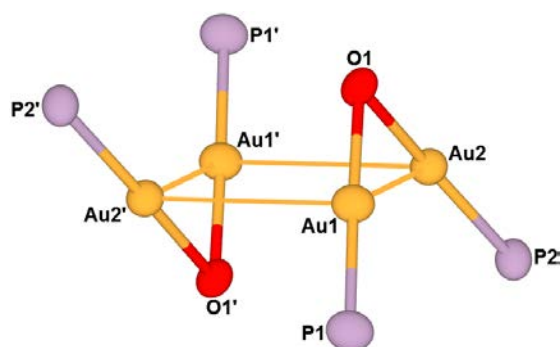


$\mu$ -OH 基を二つ含むホスファン金(I)二核錯体二量体カチオンに加え、ヘテロ原子 Si の Keggin 型モリブドポリ酸アニオンの稜共有 O 原子に二つの金(I)単核ユニットが結合していた。金(I)二核錯体二量体カチオンの構造は、金(I)二核錯体が平行に並んで二量化した parallel-edge arrangement の二量体だった。これは *p*-位を Cl で置換したホスファン配位子を含む parallel-edge arrangement の二量体  $[\{(Au\{P(p-ClPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]^{2+}$  と同様の構造であった。金(I)単核ユニットは、**Au<sub>4</sub>-*p*-F-SiMo** とは異なる B-site の稜共有 O 原子に結合していた。溶媒和の EtOH は CHN 元素分析, TG/DTA, <sup>1</sup>H NMR から決定しているが、構造解析では disorder のためアサインできなかった。



Polyhedral representation

溶媒和の EtOH は CHN 元素分析, TG/DTA, <sup>1</sup>H NMR から決定しているが、構造解析では disorder のためアサインできなかった。

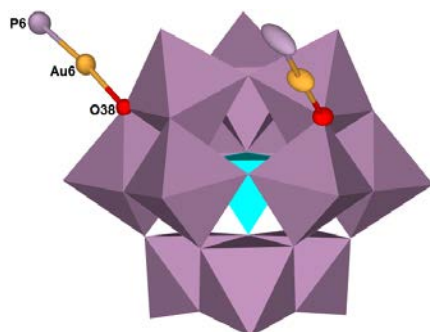
Structure of  $[\{(Au\{P(p-ClPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]^{2+}$ 

## Bond Lengths (Å)

Au1... Au2	3.0041(4)
Au1... Au2'	3.2300(4)
Au3... Au4	2.9759(4)
Au3... Au4'	3.1935(4)

## Bond Angles (°)

Au1-O1-Au2	92.14(16)
Au3-O2-Au4	91.16(17)

Structure of  $[\alpha-SiMo_{12}O_{40}(Au\{P(p-ClPh)_3\})_2]^{2-}$ 

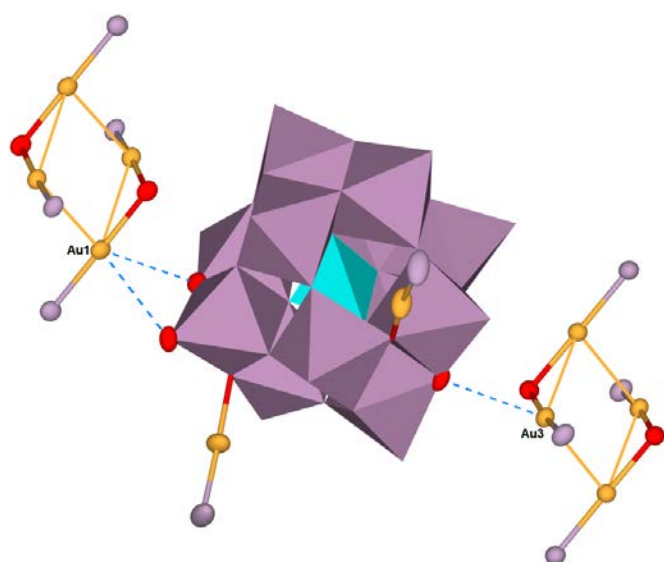
## Bond Lengths (Å)

Au5-O33	2.046(4)
Au6-O38	2.079(4)

## Bond Angles (°)

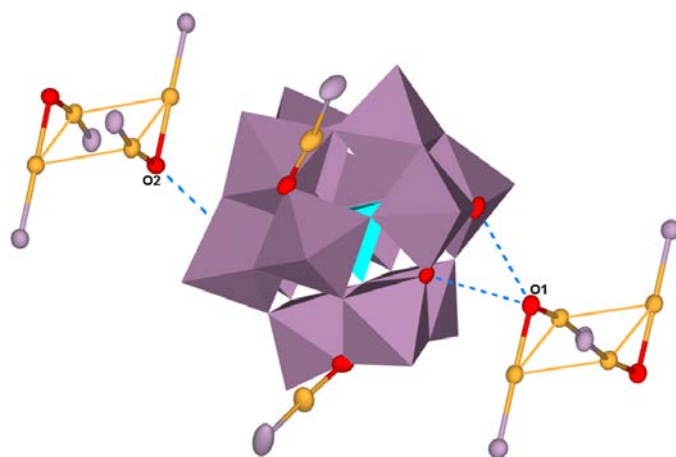
O33-Au5-P5	178.39(14)
O38-Au6-P6	175.15(13)

結晶構造中では、金(I)二核錯体二量体カチオンとポリ酸アニオンの間に  $\text{Au}\cdots\text{O}_{\text{POM}}$  と  $\text{OH}\cdots\text{O}_{\text{POM}}$  の二種類の相互作用が確認された。 $\text{Au}_4\text{-}p\text{-F-SiMo}$  とは相互作用が異なっており、これが構造の異なる金(I)二核錯体二量体カチオンを形成させた要因と考えられる。



$\text{Au}\cdots\text{O}_{\text{POM}}$  interactions

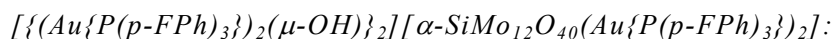
Interactions (Å)	
$\text{Au1}\cdots\text{O7}$	3.163
$\text{Au1}\cdots\text{O28}$	3.119
$\text{Au3}\cdots\text{O37}$	3.060



$\text{OH}\cdots\text{O}_{\text{POM}}$  interactions

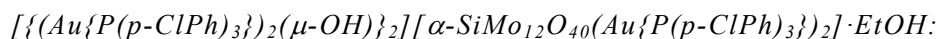
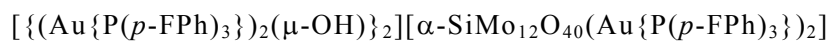
Interactions (Å)	
$\text{O1}\cdots\text{O18}$	3.243
$\text{O1}\cdots\text{O27}$	3.255
$\text{O2}\cdots\text{O24}$	3.222

## CHN Elemental Analysis and TG/DTA



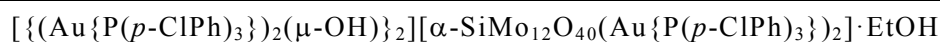
単結晶 X 線構造解析で確認された組成で実測値と計算値が一致した。溶媒和が無いことは、大気圧下で測定した TG/DTA の結果と対応していた。

	C	H	N	O	F	Si	P	Mo	Au
Found	26.36	1.02	0.05						
Calcd.	26.30	1.51	—	13.62	6.93	0.57	3.77	23.34	23.96



単結晶 X 線構造解析で確認された組成に、溶媒和として EtOH を 1 個加えた組成で実測値と計算値が一致した。1 個の EtOH は、大気圧下で測定した TG/DTA の結果と対応していた。

	C	H	N	O	Si	P	Cl	Mo	Au
Found	25.13	1.72	0.00						
Calcd.	25.05	1.53	—	13.04	0.53	3.52	12.10	21.83	22.40



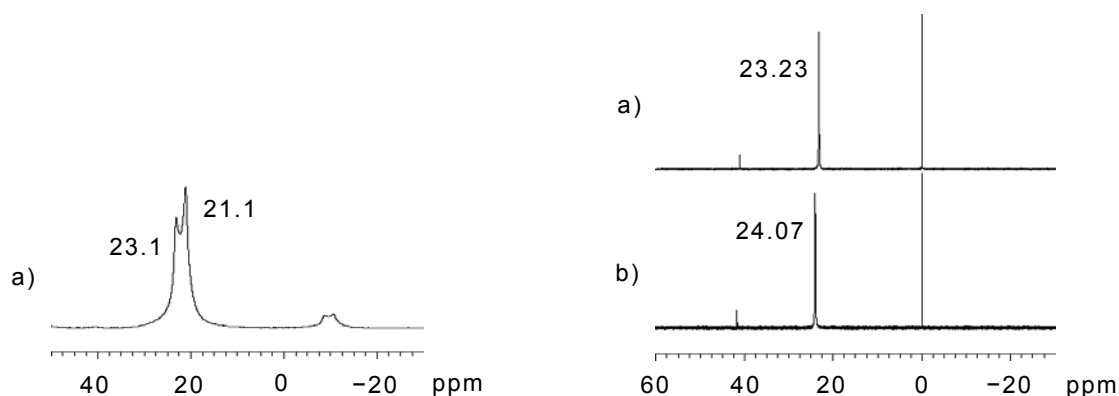
Weight loss	0.72% below 232.0 °C
-------------	----------------------

Calcd.	0.87% for 1EtOH
--------	-----------------

*Solid-State CPMAS  $^{31}\text{P}$  and Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR:*

固体状態では、**Au<sub>4</sub>-p-F-SiMo** のホスフェン配位子に基づくピークは二本線ピークで観測された。これは構造解析で確認された非等価な P と対応しており、23.1 ppm 付近のピークは金(I)単核ユニットの P、21.1 ppm 付近のピークは金(I)二核錯体二量体カチオンの P に対応する。

DMSO-*d*<sub>6</sub> 中では、いずれの化合物も一本線ピークで観測された。これは溶液中で金(I)二核錯体二量体カチオンと金(I)単核ユニットの間で速い交換が起きていることを示している。また 41.5 ppm 付近に minor ピークが観測されており、モリブドポリ酸塩の DMSO-*d*<sub>6</sub> 中での安定性の悪さによる金(I)単核ユニットの分解や金(I)二核錯体二量体の分解が考えられる。



Solid-state CPMAS  $^{31}\text{P}$  (left) and Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (right) NMR spectra

a) **Au<sub>4</sub>-p-F-SiMo**, b) **Au<sub>4</sub>-p-Cl-SiMo**

*FT-IR:*

全ての化合物で *RS*-pyrrld<sup>-</sup>の C=O 伸縮振動に基づく振動バンドが消失しており、脱離を確認した。 $\alpha$ -Keggin 型ポリ酸骨格に基づく振動バンドには変化がなかった。

	C=O	Si-O	Mo-O
<b>Au<sub>4</sub>-<i>p</i>-F-SiMo</b>	—	906	956, 876, 795
<b>Au<sub>4</sub>-<i>p</i>-Cl-SiMo</b>	—	906	955, 876, 795

*Solution <sup>1</sup>H NMR:*

全ての化合物で *RS*-pyrrld<sup>-</sup>に基づくピークが消失しており、脱離を確認した。**Au<sub>4</sub>-*p*-Cl-SiMo** では溶媒和の EtOH に基づくピークが観測された。

	EtOH	Ph
<b>Au<sub>4</sub>-<i>p</i>-F-SiMo</b>	—	7.38–7.64(m)
<b>Au<sub>4</sub>-<i>p</i>-Cl-SiMo</b>	1.09(t)	7.38–7.64(m)

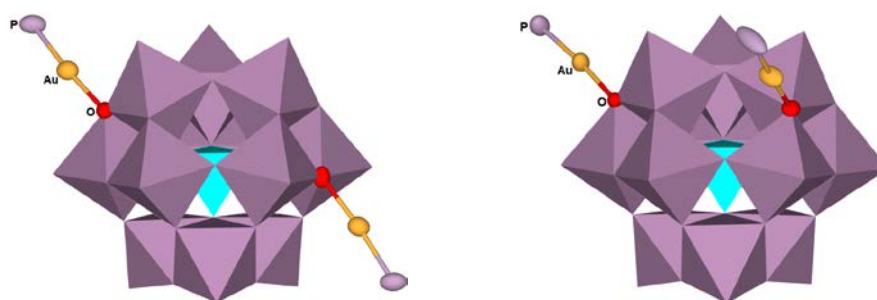
t: triplet, m: multiplet

### 5-4. Conclusion

フェニル基の *p*-位を置換したホスファン配位子を用い、金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(*RS*-pyrrld){P(*p*-XPh)<sub>3</sub>}] (X = F, Cl)とヘテロ原子 Si の Keggin 型モリブドポリ酸塩の free acid 型 H<sub>4</sub>[α-SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·12H<sub>2</sub>O との反応から、二種類のμ-OH 基で架橋されたホスファン金(I)二核錯体二量体カチオンに加え、稜共有 O 原子上に二つのホスファン金(I)単核ユニットが結合した Keggin 型モリブドポリ酸アニオンから成るクラスター間化合物[{(Au{P(*p*-XPh)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-OH)}<sub>2</sub>][α-SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(Au{P(*p*-XPh)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·*n*EtOH を形成させた。金(I)二核錯体二量体は、**Au<sub>4</sub>-*p*-F-SiMo** では crossed-edge arrangement の二量体を、**Au<sub>4</sub>-*p*-Cl-SiMo** では parallel-edge arrangement の二量体を形成していた。金(I)単核ユニットはいずれも二つの B-site の稜共有 O 原子上に結合していたが、**Au<sub>4</sub>-*p*-F-SiMo** と **Au<sub>4</sub>-*p*-Cl-SiMo** では結合する位置が異なっていた。

**Au<sub>4</sub>-*p*-F-SiMo** の固体状態の <sup>31</sup>P NMR は、構造解析の結果を反映した二本線ピークで観測された。これは四つの P が全て等価な金(I)二核錯体二量体カチオンに含まれる P と、金(I)単核ユニットの P に対応している。一方で溶液中の <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR では、金(I)二核錯体二量体カチオンと金(I)単核ユニットの間で速い交換が起こっているため一本線ピークで観測された。**Au<sub>4</sub>-*p*-Cl-SiMo** の溶液中の <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR も一本線ピークで観測されており、同様に速い交換が起こっていると思われる。

金(I)二核錯体二量体カチオン種の形成においても、ポリ酸塩の稜共有 O 原子が重要な働きをしていることが明らかになった。また結晶構造中で金(I)二核錯体二量体カチオンとポリ酸アニオンの間には複数の相互作用が見られ、この相互作用が金(I)二核錯体二量体の形成に重要であると考えられる。



POM anions linked by monomeric phosphane-gold(I) units

## Chapter 6

**Synthesis and Structure of Other Phosphanegold(I) Cluster Cations Formed in the Presence of POMs****Abstract**

第四章、第五章ではフェニル基の *p*-位を置換したホスファン配位子を用いることで、二種類の  $\mu$ -OH 基で架橋された金(I)二核錯体二量体カチオンが形成されることを明らかにした。これらは金(I)クラスターカチオン種とポリ酸アニオンとの相互作用により安定化されており、*p*-位の置換基もまた相互作用している。

本研究ではホスファン配位子の影響をさらに調べるため、フェニル基の *m*-位を置換した金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の反応から、四種類のクラスター間化合物を形成させた。*m*-位を F で置換したトリス-*m*-フルオリドフェニルホスファン  $P(m\text{-FPh})_3$  を含む金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体とヘテロ原子 P の Keggin 型モリブドポリ酸塩の反応からは、架橋酸素  $\mu_4\text{-O}$  を含むホスファン金(I)四核クラスターカチオンと  $\mu$ -OH 基で架橋されたホスファン金(I)二核錯体二量体カチオンが形成された。第三章で明らかにしたように、*p*-位を F で置換したホスファン配位子を含む金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体からは金(I)二核錯体二量体カチオンのみが形成されるため、ホスファン配位子の置換位置も金(I)単核種のクラスター化に影響を与えることを明らかにした。

一方ヘテロ原子 Si の Keggin 型ポリ酸塩との反応からは、いずれも架橋酸素  $\mu_4\text{-O}$  を含むホスファン金(I)四核クラスターカチオンが形成された。電荷バランスやパッキングのし易さから、金(I)四核クラスターが形成し易い可能性を見出した。

本章では *m*-位を置換したホスファン配位子を含む金(I)四核クラスターや金(I)二核錯体二量体をカウンターカチオンとする Keggin 型ポリ酸塩の合成法、結晶構造、各種キャラクター化の結果について報告する。



**6-1. Reagents / Analytical Procedures***Reagents**ISOTEC:*

Dimethyl-*d*<sub>6</sub>-sulfoxide (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO

*Wako:*

Dichloromethane CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Diethyl ether Et<sub>2</sub>O

Ethanol EtOH

H<sub>4</sub>[ $\alpha$ -SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] $\cdot$ 10H<sub>2</sub>O は文献<sup>67)</sup>を、H<sub>3</sub>[ $\alpha$ -PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] $\cdot$ 14H<sub>2</sub>O, H<sub>4</sub>[ $\alpha$ -SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] $\cdot$ 12H<sub>2</sub>O は文献<sup>66)</sup>をそれぞれ参考に合成した。

[Au(*RS*-pyrrld){P(*m*-RPh)<sub>3</sub>}] (R = Me, F)は文献<sup>64)</sup>を参考に合成した。

*Analytical Procedures**CHN Elemental Analysis:*

PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer

*TG/DTA:*

Rigaku Thermo Plus 2 series TG/DTA TG 8120  
under air, room temperature to 500 °C, 4 °C/min.

*FT-IR:*

Jasco FT/IR-4100 Spectrometer  
KBr disks, under air, room temperature

*Solid-state Cross-Polarization Magic-Angle-Spinning (CPMAS) NMR:*

JEOL JNM-ECP 300 FT-NMR spectrometer  
<sup>31</sup>P (121.00 MHz) 6 mm o.d. rotors, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (δ = 1.6, external standard)

*Solution NMR:*

JEOL JNM-ECP 500 FT-NMR spectrometer  
<sup>1</sup>H (500.00 MHz) 5 mm o.d. tubes, TMS (δ = 0, internal standard)  
<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (202.00 MHz) 5 mm o.d. tubes, 25% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aq. (δ = 0, external standard)

*X-Ray Crystallography:*

Bruker AXS SMART APEX CCD diffractometer (Mo-Kα, λ = 0.71069 Å)  
Rigaku VariMax with Saturn CCD diffractometer (Mo-Kα, λ = 0.71069 Å)  
mounted on cryoloops using liquid paraffin, cooled by N<sub>2</sub> gas  
direct methods (SHELXS-97), full-matrix least-squares procedure on F<sup>2</sup> (SHELXL-97)

## 6-2. Synthesis

6-2-1.  $[(Au\{P(m-FPh)_3\})_4(\mu_4-O)]_2[\{(Au\{P(m-FPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2][\alpha-PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 4EtOH$ 

## Procedure:

- ①  $H_3[\alpha-PMo_{12}O_{40}] \cdot 14H_2O$  (M.W. = 2077.45) 0.104 g (0.050 mmol)を EtOH :  $H_2O$  = 5 : 1 混合溶媒 15 mL に溶解した。 (黄色透明溶液)
- ② 別途、 $[Au(RS-pyrrld)\{P(m-FPh)_3\}]$  (M.W. = 641.34) 0.192 g (0.300 mmol)を  $CH_2Cl_2$  25 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ③ ②に①を滴々加えた。 (黄色微懸濁溶液)
- ④ 1 h.攪拌した。 (黄色微懸濁溶液)
- ⑤ ひだ折りろ紙(Whatman No.5)でろ過した。 (黄色透明溶液)
- ⑥ 暗所・室温で slow evaporation した。 (七日後、黄橙色透明柱状結晶析出)
- ⑦ メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu m$ )で回収した。 (結晶性を失い、黄色粉体)
- ⑧ EtOH,  $Et_2O$  20 mL で各 2 回洗浄した。
- ⑨ 真空乾燥を 2 h.行った。 (黄色粉体)

Properties: 黄色粉体。

DMSO に可溶。 $H_2O$ , EtOH,  $Et_2O$  に不溶。

Yield: 0.089 g (35.4%)

$[(Au\{P(m-FPh)_3\})_4(\mu_4-O)]_2[\{(Au\{P(m-FPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2][\alpha-PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 4EtOH$  (M.W. = 10053.46)での計算値。

## Characterization

## CHN Elemental Analysis:

	C	H	N	O	F	P	Mo	Au
Found	26.35	1.15	0.06					
Calcd.	26.76	1.70	—	14.00	6.80	4.31	22.90	23.51

Calcd.  $[(Au\{P(m-FPh)_3\})_4(\mu_4-O)]_2[\{(Au\{P(m-FPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2][\alpha-PMo_{12}O_{40}]_2 \cdot 4EtOH$   
 $= C_{224}H_{170}O_{88}F_{36}P_{14}Mo_{24}Au_{12}$

*TG/DTA:*

R.T.–261.3 °C までに EtOH に基づく 1.99%の重量減。

$[(\text{Au}\{\text{P}(m\text{-FPh})_3\})_4(\mu_4\text{-O})]_2[\{(\text{Au}\{\text{P}(m\text{-FPh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2][\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 4\text{EtOH}$ : 1.83%

*FT-IR:*

1601(w), 1581(s), 1522(vw), 1476(m), 1422(m), 1305(vw), 1268(w), 1225(s), 1165(vw),  
1096(w), 1062(m), 1000(vw), 957(s), 876(m), 812(vs), 782(vs), 682(m), 614(vw),  
583(w), 522(w), 510(w), 481(w), 470(w), 409(w)  $\text{cm}^{-1}$

*Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 25.5 °C):*

$\delta$      –3.23, 26.31 (main),  
          –0.40, 43.57 (minor) ppm

*Solution  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 24.7 °C):*

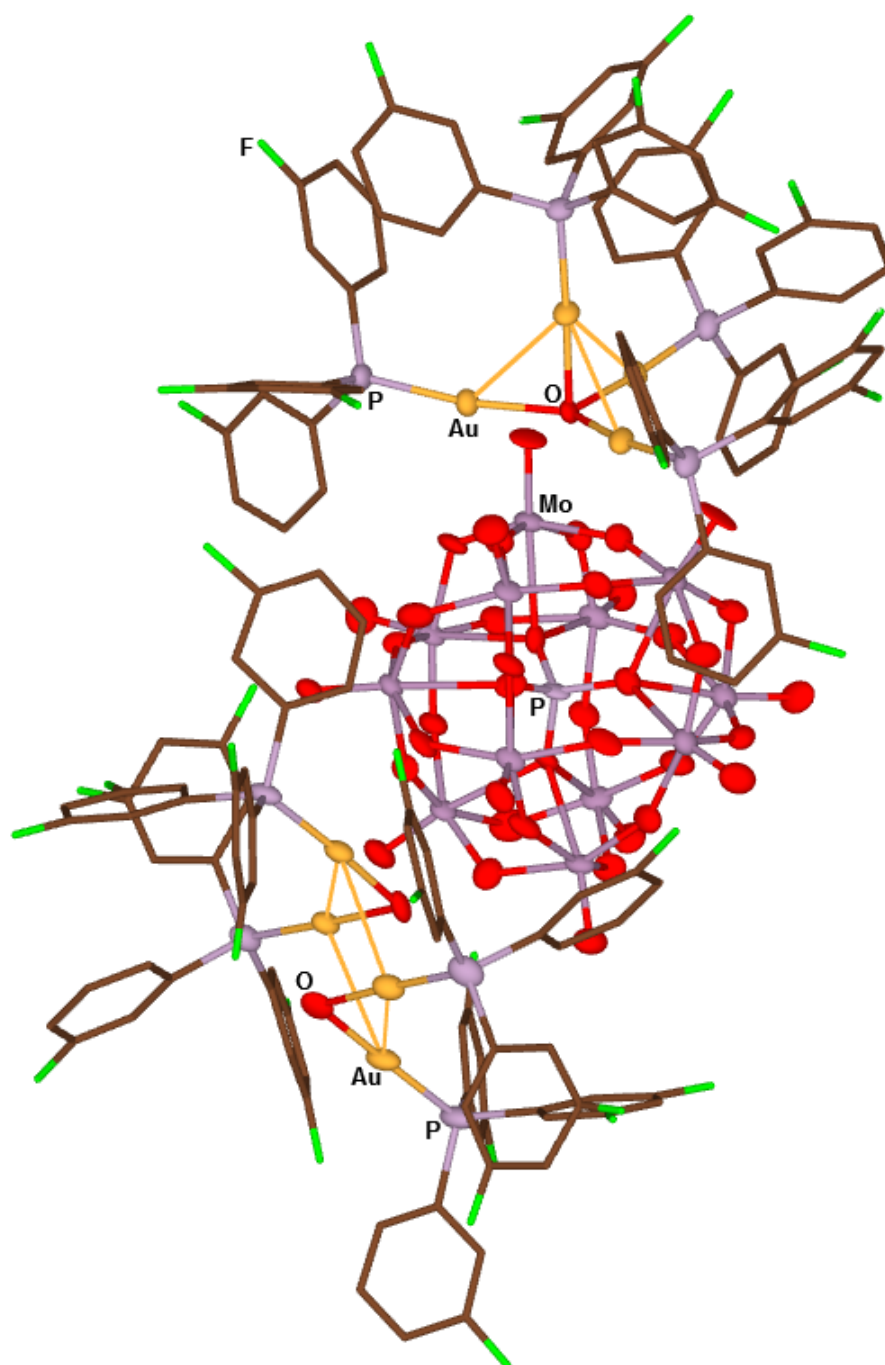
$\delta$      1.09 (t,  $J = 7.1$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  solvate),  
          3.38 (q,  $J = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  solvate),  
          7.35–7.57 (m, *Ph*) ppm

*X-Ray Crystallography:*

Crystal data and structure refinement for



Empirical formula	C <sub>216</sub> H <sub>146</sub> Au <sub>12</sub> F <sub>36</sub> Mo <sub>24</sub> O <sub>84</sub> P <sub>14</sub>	
Formula weight	9869.07	
Temperature	100 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 16.191(2) Å	α = 99.801(2)°
	b = 29.165(4) Å	β = 99.153(2)°
	c = 35.365(4) Å	γ = 104.963(2)°
Volume	15533(3) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	2.110 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	6.733 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	9208	
Crystal size	0.30 × 0.08 × 0.07 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.65 to 28.37°	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -38 ≤ k ≤ 38, -47 ≤ l ≤ 46	
Reflections collected	145989	
Independent reflections	72271 [R(int) = 0.0481]	
Completeness to theta = 28.37°	92.9%	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.6500 and 0.2372	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	72271 / 42 / 3611	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.027	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0723, wR2 = 0.1625	
R indices (all data)	R1 = 0.1077, wR2 = 0.1753	
Largest diff. peak and hole	4.830 and -2.340 e.Å <sup>-3</sup>	



Structure of  $[(\text{Au}\{\text{P}(m\text{-FPh})_3\})_4(\mu_4\text{-O})]_2\{(\text{Au}\{\text{P}(m\text{-FPh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2][\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 4\text{EtOH}$

6-2-2.  $[(Au\{P(m-FPh)_3\})_4(\mu_4-O)]_2[\alpha-SiMo_{12}O_{40}]\cdot 4H_2O$ *Procedure:*

- ①  $H_4[\alpha-SiMo_{12}O_{40}]\cdot 12H_2O$  (M.W. = 2039.54) 0.101 g (0.050 mmol)を EtOH :  $H_2O$  = 5 : 1 混合溶媒 15 mL に溶解した。 (黄色透明溶液)
- ② 別途、 $[Au(RS-pyrrld)\{P(m-FPh)_3\}]$  (M.W. = 641.34) 0.257 g (0.400 mmol)を  $CH_2Cl_2$  25 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ③ ②に①を滴々加えた。 (黄色透明溶液)
- ④ 1 h.攪拌した。 (黄色懸濁溶液)
- ⑤ メンブランフィルター(JV 0.1  $\mu m$ )でろ過した。 (黄色透明溶液)
- ⑥ 暗所・室温で slow evaporation した。 (十日後、黄色透明ブロック状結晶析出)
- ⑦ メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu m$ )で回収した。 (結晶性を失い、暗黄色粉体)
- ⑧ EtOH,  $Et_2O$  20 mL で各 2 回洗浄した。
- ⑨ 真空乾燥を 2 h.行った。 (暗黄色粉体)

*Properties:* 暗黄色粉体。

DMSO に可溶。EtOH,  $Et_2O$  に不溶。

*Yield:* 0.014 g (4.64%)

$[(Au\{P(m-FPh)_3\})_4(\mu_4-O)]_2[\alpha-SiMo_{12}O_{40}]\cdot 4H_2O$  (M.W. = 6029.22)での計算値。

*Characterization*

*Solution*  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 26.4 °C):

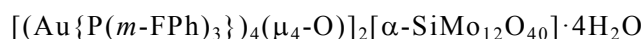
$\delta$  25.67 (main),  
43.38 (minor) ppm

*Solution*  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 25.0 °C):

$\delta$  7.37–7.72 (m, Ph) ppm

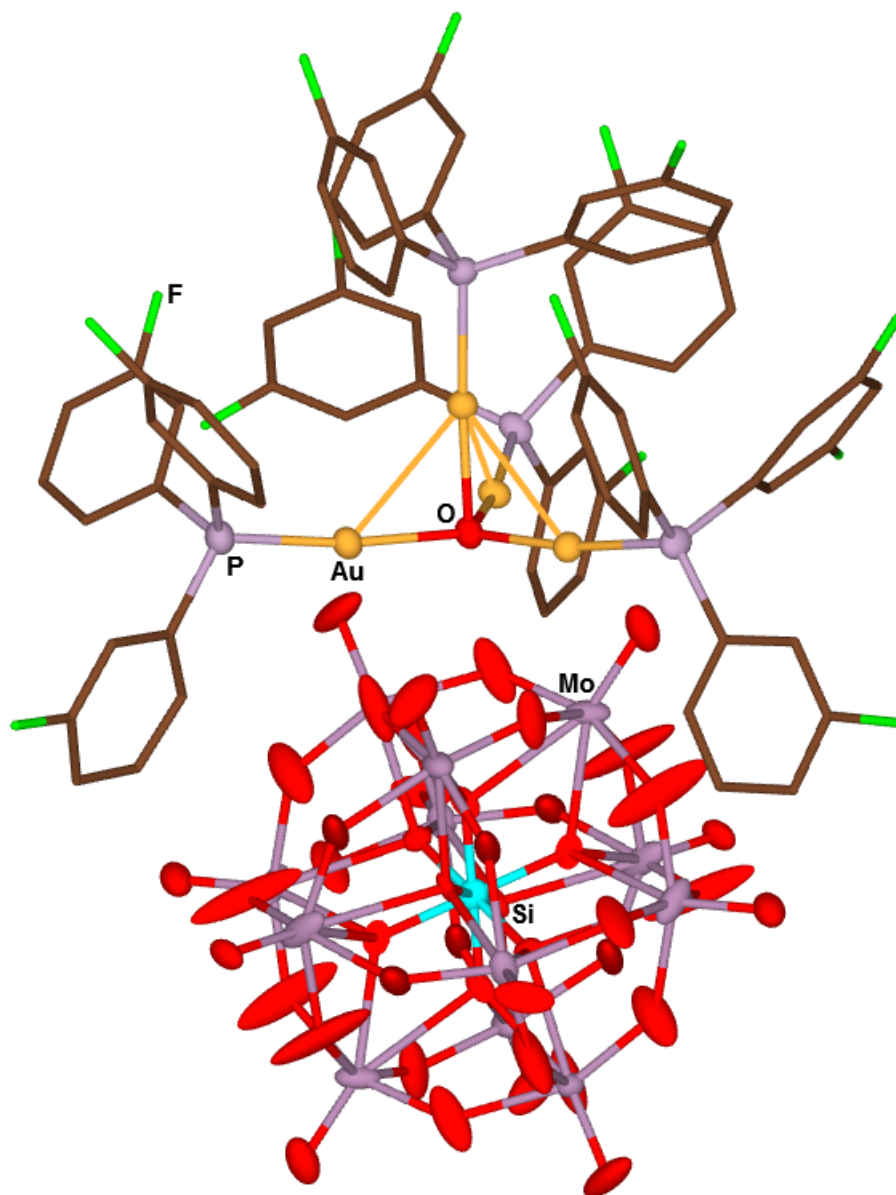
*X-Ray Crystallography:*

Crystal data and structure refinement for



Empirical formula	C144 H92 Au8 F24 Mo12 O42 P8 Si	
Formula weight	5953.04	
Temperature	120 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 16.296(3) Å	$\alpha = 77.37(3)^\circ$
	b = 16.357(3) Å	$\beta = 75.89(3)^\circ$
	c = 16.854(3) Å	$\gamma = 80.58(3)^\circ$
Volume	4222.3(15) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	2.341 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	7.955 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2778	
Crystal size	0.06 × 0.06 × 0.04 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.01 to 27.42°	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -21 ≤ k ≤ 21, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	66434	
Independent reflections	19089 [R(int) = 0.0616]	
Completeness to theta = 27.42°	99.2%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7414 and 0.6468	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	19089 / 0 / 1115	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.081	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0858, wR2 = 0.2218	
R indices (all data)	R1 = 0.0983, wR2 = 0.2338	
Largest diff. peak and hole	4.838 and -2.996 e.Å <sup>-3</sup>	





Structure of  $[(\text{Au}\{\text{P}(m\text{-FPh})_3\})_4(\mu_4\text{-O})]_2[\alpha\text{-SiMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

6-2-3.  $[(Au\{P(m-MePh)_3\})_4(\mu_4-O)]_2[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ *Procedure:*

- ①  $H_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}] \cdot 10H_2O$  (M.W. = 3058.31) 0.153 g (0.050 mmol)を EtOH :  $H_2O$  = 5 : 1 混合溶媒 15 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ② 別途、 $[Au(RS-pyrrld)\{P(m-MePh)_3\}]$  (M.W. = 629.45) 0.252 g (0.400 mmol)を  $CH_2Cl_2$  25 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ③ ②に①を滴々加えた。 (無色透明溶液)
- ④ 1 h.攪拌した。 (無色透明溶液)
- ⑤ ひだ折りろ紙(Whatman No.5)でろ過した。 (無色透明溶液)
- ⑥ 暗所・室温で slow evaporation した。 (十日後、淡黄色透明ブロック状結晶析出)
- ⑦ メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu m$ )で回収した。 (結晶性を失い、淡暗黄色粉体)
- ⑧ EtOH,  $Et_2O$  20 mL で各 2 回洗浄した。
- ⑨ 真空乾燥を 2 h.行った。 (淡暗黄色粉体)

*Properties:* 淡暗黄色粉体。

EtOH,  $Et_2O$ , DMSO に不溶。

*Yield:* 0.247 g (71.4%)

$[(Au\{P(m-MePh)_3\})_4(\mu_4-O)]_2[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$  (M.W. = 6916.84)での計算値。

*Characterization**CHN Elemental Analysis:*

	C	H	N	O	Si	P	W	Au
Found	28.68	2.17	0.07					
Calcd.	29.17	2.45	—	9.71	0.41	3.58	31.89	22.78

Calcd.  $[(Au\{P(m-MePh)_3\})_4(\mu_4-O)]_2[\alpha-SiW_{12}O_{40}] = C_{168}H_{168}O_{42}Si_1P_8W_{12}Au_8$

*TG/DTA:*

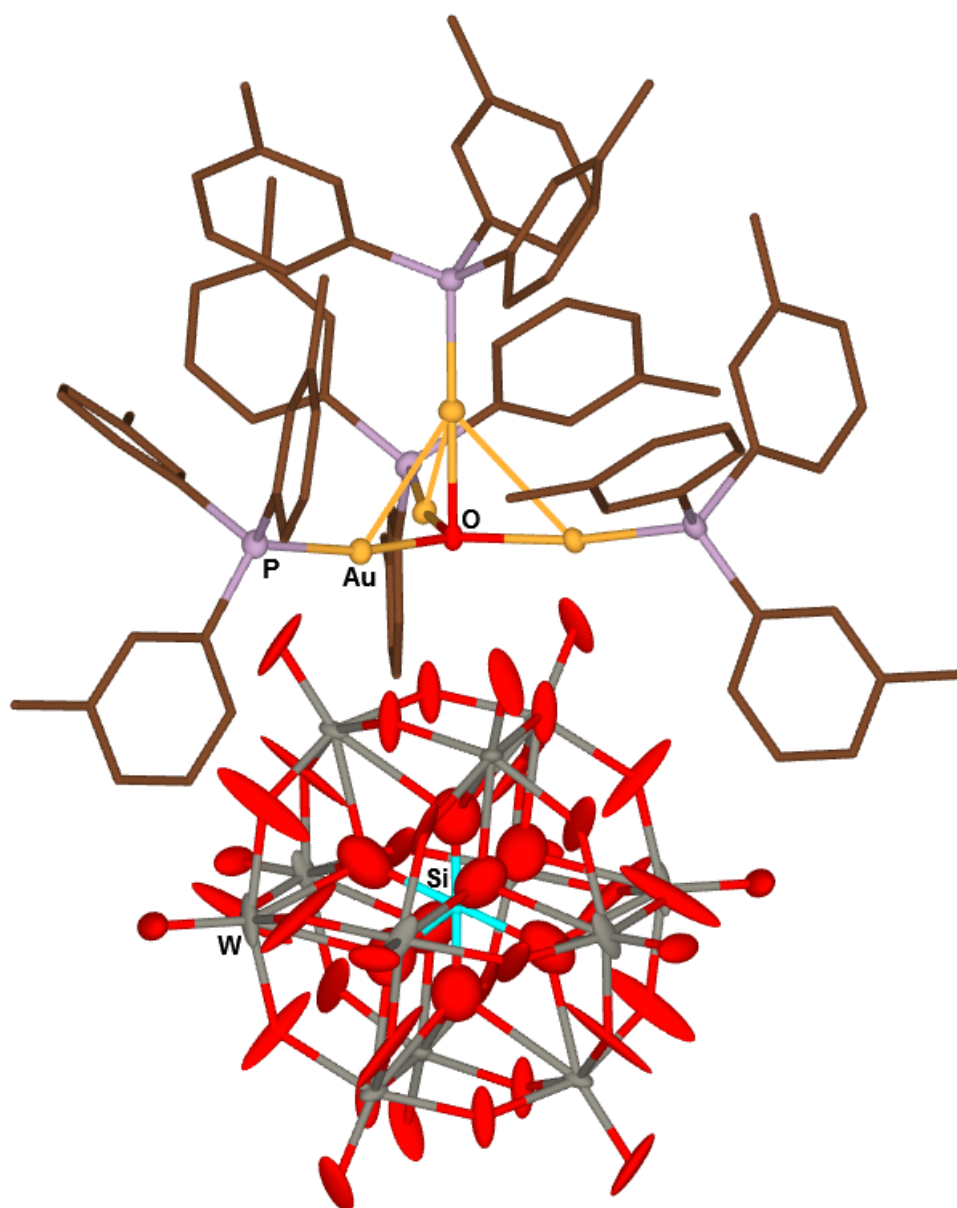
R.T.-214.6 °C までに溶媒和に基づく重量減無し。

*FT-IR:*

1592(w), 1576(w), 1476(m), 1448(m), 1403(m), 1379(w), 1311(w), 1277(vw), 1221(w),  
1174(vw), 1108(m), 1039(vw), 1010(m), 996(w), 970(vs), 921(vs), 881(s), 805(vs),  
691(vs), 569(m), 561(m), 531(s), 491(m), 465(m), 450(s)  $\text{cm}^{-1}$

*X-Ray Crystallography:*

Crystal data and structure refinement for [(Au{P( <i>m</i> -MePh) <sub>3</sub> }) <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -O)] <sub>2</sub> [α-SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]		
Empirical formula	C <sub>168</sub> H <sub>168</sub> Au <sub>8</sub> O <sub>46</sub> P <sub>8</sub> Si W <sub>12</sub>	
Formula weight	6980.81	
Temperature	120 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Rhombohedral	
Space group	R-3	
Unit cell dimensions	a = 20.478(3) Å	α = 90°
	b = 20.478(3) Å	β = 90°
	c = 36.726(7) Å	γ = 120°
Volume	13337(4) Å <sup>3</sup>	
Z	3	
Density (calculated)	2.607 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	14.448 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	9594	
Crystal size	0.23 × 0.13 × 0.07 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.09 to 27.48°	
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -26 ≤ k ≤ 26, -47 ≤ l ≤ 47	
Reflections collected	70079	
Independent reflections	6739 [R(int) = 0.0596]	
Completeness to theta = 27.48°	98.9%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.4312 and 0.1358	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6739 / 0 / 370	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.311	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0547, wR2 = 0.1212	
R indices (all data)	R1 = 0.0558, wR2 = 0.1217	
Largest diff. peak and hole	2.453 and -4.333 e.Å <sup>-3</sup>	



Structure of  $[(\text{Au}\{\text{P}(m\text{-MePh})_3\})_4(\mu_4\text{-O})]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$

6-2-4.  $[(Au\{P(m-MePh)_3\})_4(\mu_4-O)]_2[\alpha-SiMo_{12}O_{40}]$ *Procedure:*

- ①  $H_4[\alpha-SiMo_{12}O_{40}] \cdot 12H_2O$  (M.W. = 2039.54) 0.101 g (0.050 mmol)を EtOH :  $H_2O$  = 5 : 1 混合溶媒 15 mL に溶解した。 (黄色透明溶液)
- ② 別途、 $[Au(RS-pyrrld)\{P(m-MePh)_3\}]$  (M.W. = 629.45) 0.252 g (0.400 mmol)を  $CH_2Cl_2$  25 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ③ ②に①を静かに加えた。
- ④ 密閉して暗所・室温で静置した。 (七日後、黄色透明ブロック状結晶析出)
- ⑤ メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu m$ )で回収した。 (結晶性を失い、暗黄色粉体)
- ⑥ EtOH,  $Et_2O$  20 mL で各 2 回洗浄した。
- ⑦ 凍結乾燥を 2 h.行った。 (暗黄色粉体)

*Properties:* 暗黄色粉体。

EtOH,  $Et_2O$ , DMSO に不溶。

*Yield:* 0.137 g (46.7%)

$[(Au\{P(m-MePh)_3\})_4(\mu_4-O)]_2[\alpha-SiMo_{12}O_{40}]$  (M.W. = 5862.04)での計算値。

*Characterization**CHN Elemental Analysis:*

	C	H	N	O	Si	P	Mo	Au
Found	34.35	2.70	0.10					
Calcd.	34.42	2.89	—	11.46	0.48	4.23	19.64	26.88
Calcd. $[(Au\{P(m-MePh)_3\})_4(\mu_4-O)]_2[\alpha-SiMo_{12}O_{40}] = C_{168}H_{168}O_{42}Si_1P_8Mo_{12}Au_8$								

*TG/DTA:*

R.T. - 222.4 °C までに溶媒和に基づく重量減無し。

*FT-IR:*

1591(w), 1575(w), 1475(w), 1446(w), 1403(w), 1310(vw), 1221(vw), 1174(vw),  
1107(w), 1040(vw), 995(vw), 983(w), 947(s), 902(vs), 861(m), 804(vs), 794(vs),  
691(m), 681(m), 568(w), 532(w), 491(w), 465(w), 449(m)  $\text{cm}^{-1}$

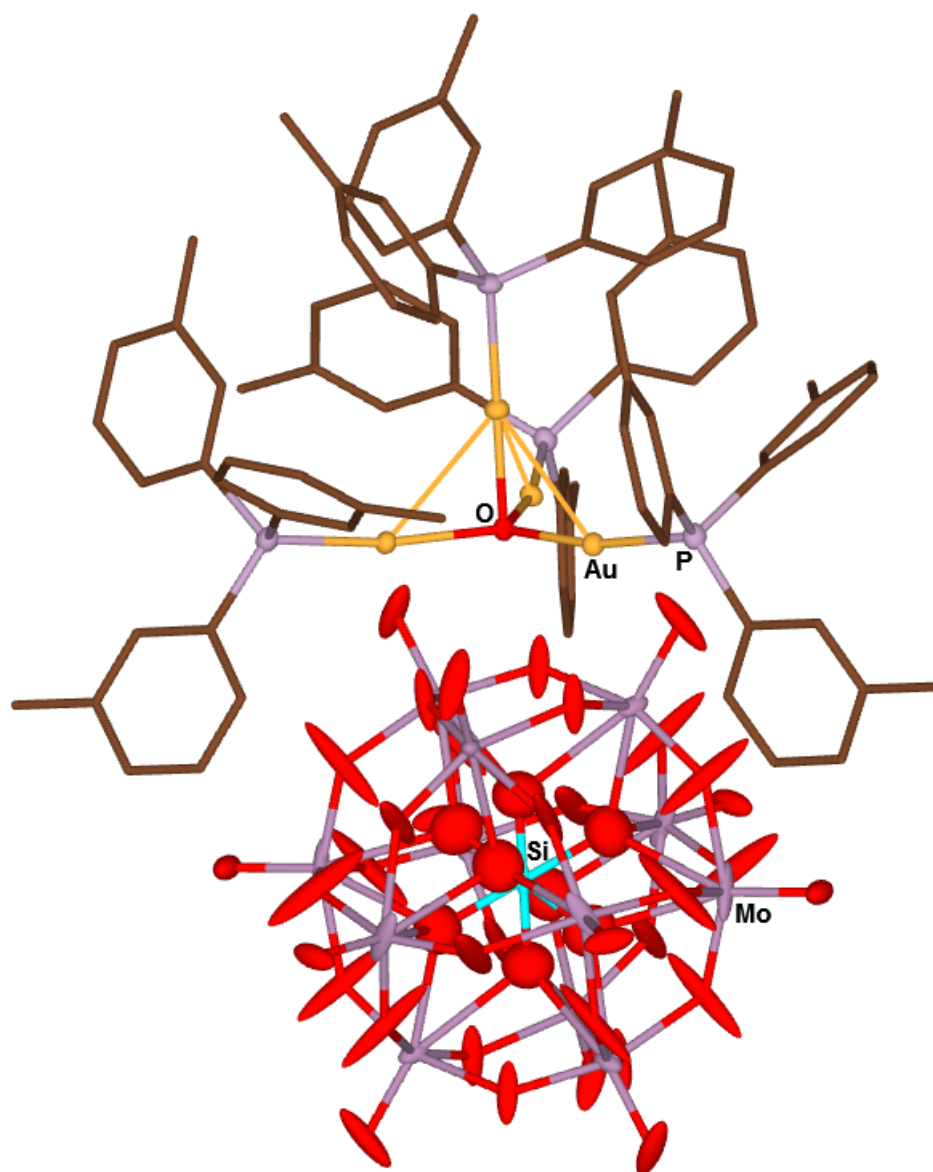
*Solid-state CPMAS  $^{31}\text{P}$  NMR (R.T.):*

$\delta$  17.4, 27.7 ppm

*X-Ray Crystallography:*

Crystal data and structure refinement for [(Au{P( <i>m</i> -MePh) <sub>3</sub> }) <sub>4</sub> (μ <sub>4</sub> -O)] <sub>2</sub> [α-SiMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]		
Empirical formula	C <sub>168</sub> H <sub>168</sub> Au <sub>8</sub> Mo <sub>12</sub> O <sub>46</sub> P <sub>8</sub> Si	
Formula weight	5925.89	
Temperature	100 K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Rhombohedral	
Space group	R-3	
Unit cell dimensions	a = 20.3813(7) Å	α = 90°
	b = 20.3813(7) Å	β = 90°
	c = 36.679(2) Å	γ = 120°
Volume	13195.2(11) Å <sup>3</sup>	
Z	3	
Density (calculated)	2.237 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	7.619 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	8442	
Crystal size	0.31 × 0.26 × 0.15 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.60 to 28.30°	
Index ranges	-27 ≤ h ≤ 25, -23 ≤ k ≤ 27, -48 ≤ l ≤ 48	
Reflections collected	38116	
Independent reflections	7015 [R(int) = 0.0332]	
Completeness to theta = 28.30°	96.1%	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.3945 and 0.2011	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7015 / 0 / 370	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.074	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0376, wR2 = 0.0855	
R indices (all data)	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0862	
Largest diff. peak and hole	2.851 and -3.609 e.Å <sup>-3</sup>	

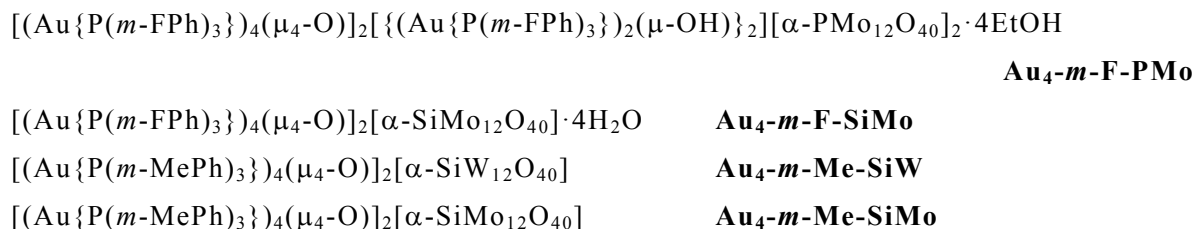




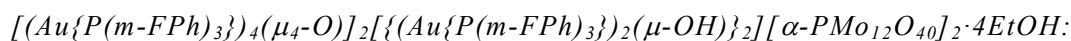
Structure of  $[(Au\{P(m-MePh)_3\})_4(\mu_4-O)]_2[\alpha-SiMo_{12}O_{40}]$

## 6-3. Results and Discussion

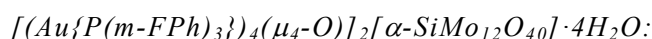
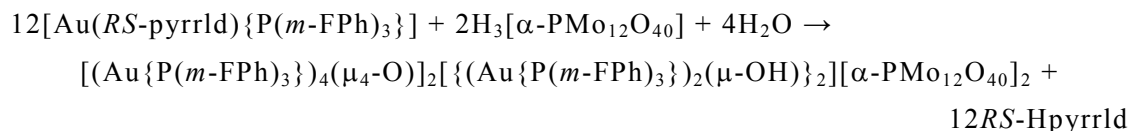
## Abbreviation:



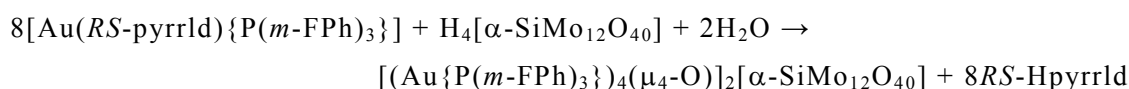
## Experiment

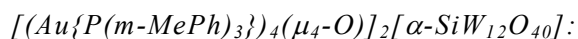


金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(RS-pyrrld){P(m-FPh)<sub>3</sub>}]をジクロロメタンに溶解した溶液に、ヘテロ原子 P の Keggin 型モリブドポリ酸塩 H<sub>3</sub>[α-PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·14H<sub>2</sub>O をエタノール : 純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液を、モル比が 6 : 1 となるように加え、得られた溶液をろ過し slow evaporation することで黄橙色透明柱状結晶を得た(収率 35.9%)。

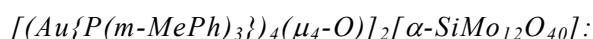
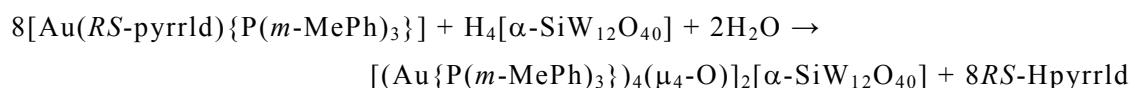


金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(RS-pyrrld){P(m-FPh)<sub>3</sub>}]をジクロロメタンに溶解した溶液に、ヘテロ原子 Si の Keggin 型モリブドポリ酸塩 H<sub>4</sub>[α-SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·12H<sub>2</sub>O をエタノール : 純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液を、モル比が 8 : 1 となるように加え、得られた溶液をろ過し slow evaporation することで黄色透明ブロック状結晶を得た(収率 4.64%)。溶解性が悪いため反応系中で大部分が粉体として析出しており、そのために結晶の収率は非常に低くなっている。

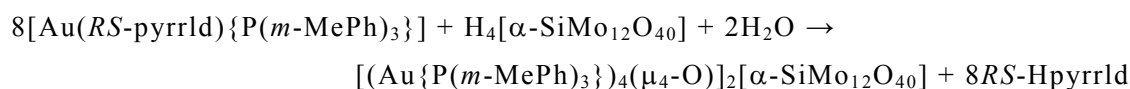




金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(RS-pyrrld){P(m-MePh)<sub>3</sub>}]をジクロロメタンに溶解した溶液に、ヘテロ原子 Si の Keggin 型ポリ酸塩 H<sub>4</sub>[α-SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·10H<sub>2</sub>O をエタノール : 純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液を、モル比が 8 : 1 となるように加え、得られた溶液をろ過し slow evaporation することで淡黄色透明ブロック状結晶を得た(収率 71.4%)。



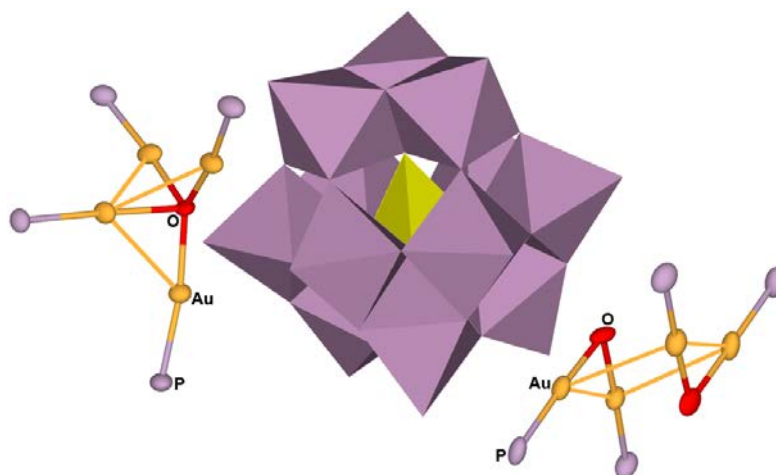
金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(RS-pyrrld){P(m-MePh)<sub>3</sub>}]をジクロロメタンに溶解した溶液に、ヘテロ原子 Si の Keggin 型モリブドポリ酸塩 H<sub>4</sub>[α-SiMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·12H<sub>2</sub>O をエタノール : 純水 = 5 : 1 混合溶媒に溶解した溶液を、モル比が 8 : 1 となるように加え、液液拡散法で反応させることで黄色透明ブロック状結晶を得た(収率 46.7%)。



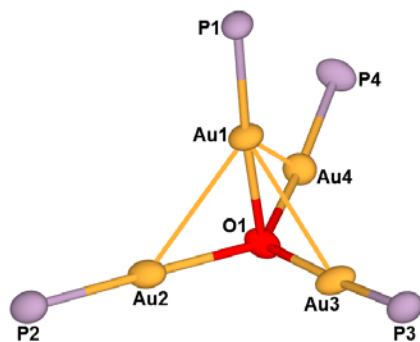
## X-Ray Crystallography



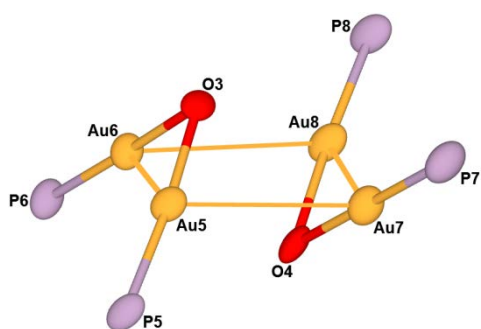
架橋酸素 $\mu_4-O$ を含むホスファン金(I)四核クラスター二つと、 $\mu-OH$ 基で架橋されたホスファン金(I)二核錯体二量体の両方をカウンターカチオンとするヘテロ原子 P の Keggin 型モリブドポリ酸塩であった。金(I)四核クラスターカチオンの構造は、第一章で明らかにした構造と同様の  $C_{3v}$  対称であった。金(I)二核錯体二量体カチオンの構造は、二つの金(I)二核錯体が平行に並んで二量化した parallel-edge arrangement の二量体だった。溶媒和の EtOH は CHN 元素分析, TG/DTA,  $^1H$  NMR から決定しており、構造解析では disorder のためアサインできなかった。また  $m$ -位の一部の F も disorder していた。



Polyhedral representation

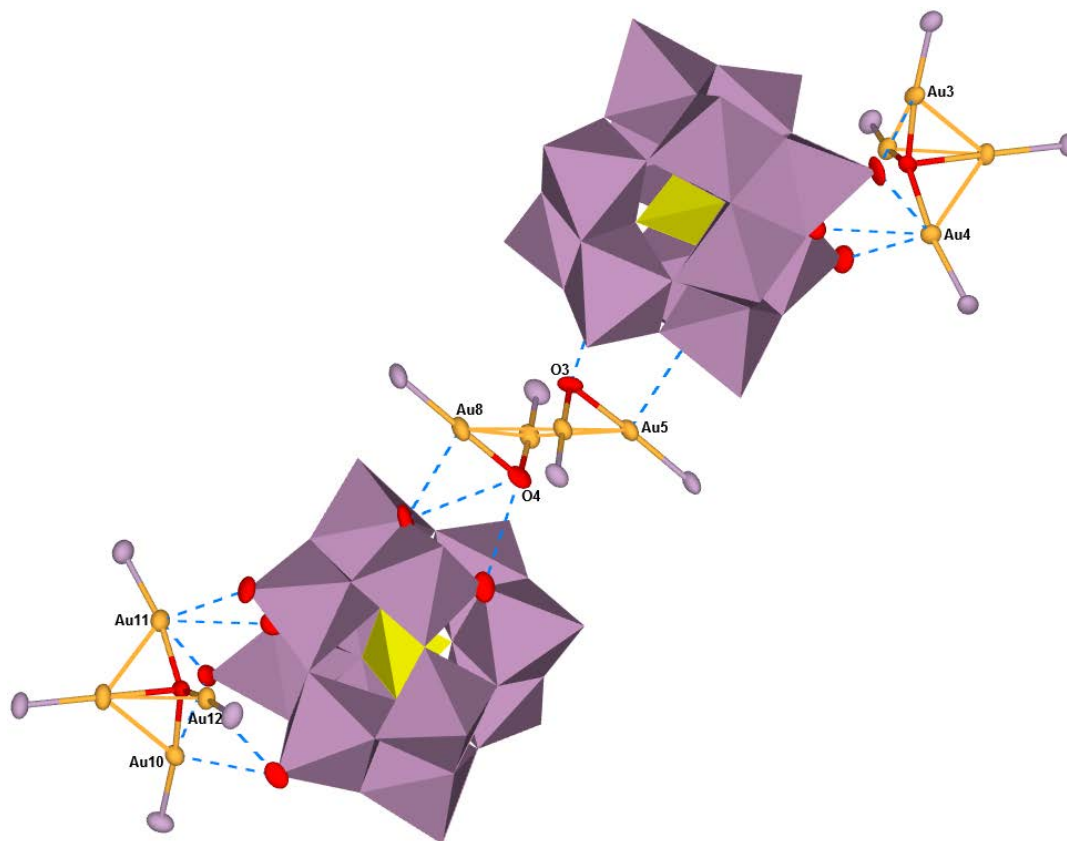
Structure of  $[(\text{Au}\{\text{P}(m\text{-FPh})_3\})_4(\mu_4\text{-O})]^{2+}$ 

Bond Lengths (Å)		Bond Angles (°)	
Au1... Au2	2.9513(7)	Au2–O1–Au3	109.3(3)
Au1... Au3	2.8978(7)	Au2–O1–Au4	126.2(4)
Au1... Au4	2.8582(7)	Au3–O1–Au4	123.6(4)
Au9... Au10	2.9293(8)	Au10–O2–Au11	117.4(4)
Au9... Au11	2.8719(8)	Au10–O2–Au12	116.2(4)
Au9... Au12	3.0815(7)	Au11–O2–Au12	126.4(4)

Structure of  $[\{(\text{Au}\{\text{P}(m\text{-FPh})_3\})_2(\mu\text{-OH})\}_2]^{2+}$ 

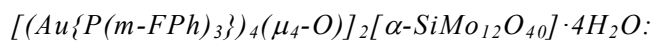
Bond Lengths (Å)	
Au5... Au6	3.0032(7)
Au5... Au7	3.2921(7)
Au6... Au8	3.3454(7)
Au7... Au8	3.0273(8)
Bond Angles (°)	
Au5–O3–Au6	92.4(3)
Au7–O4–Au8	92.8(4)

結晶構造中では、金(I)四核クラスターカチオンと金(I)二核錯体二量体カチオンには、それぞれポリ酸アニオンとの間で  $\text{Au}\cdots\text{O}_{\text{POM}}$  と  $\text{OH}\cdots\text{O}_{\text{POM}}$  の二種類の相互作用が見られた。この相互作用により金(I)四核クラスターカチオンは歪められた  $C_{3v}$  対称になり、金(I)二核錯体二量体カチオンは parallel-edge arrangement の二量体が安定化されていると考えられる。

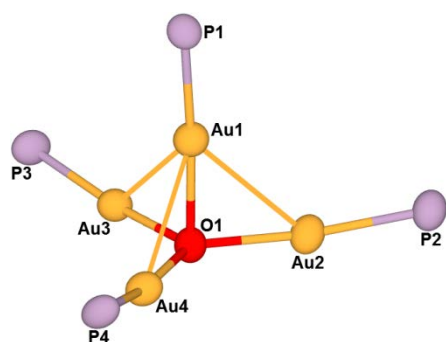
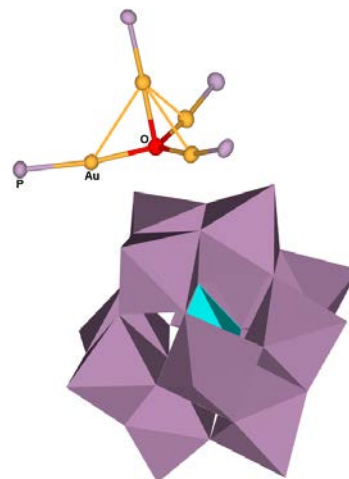


$\text{Au}_4\cdots\text{O}_{\text{POM}}$  interactions

Interactions (Å)			
$\text{Au}_3\cdots\text{O}_6$	2.944	$\text{Au}_{11}\cdots\text{O}_{45}$	3.112
$\text{Au}_4\cdots\text{O}_5$	3.142	$\text{Au}_{11}\cdots\text{O}_{46}$	3.022
$\text{Au}_4\cdots\text{O}_6$	3.135	$\text{Au}_{11}\cdots\text{O}_{57}$	3.046
$\text{Au}_4\cdots\text{O}_{17}$	3.087	$\text{Au}_{12}\cdots\text{O}_{47}$	3.122
$\text{Au}_5\cdots\text{O}_{37}$	2.946		
$\text{Au}_8\cdots\text{O}_{75}$	2.853	$\text{O}_3\cdots\text{O}_{28}$	3.021
$\text{Au}_{10}\cdots\text{O}_{45}$	3.179	$\text{O}_4\cdots\text{O}_{65}$	3.044
$\text{Au}_{10}\cdots\text{O}_{47}$	3.141	$\text{O}_4\cdots\text{O}_{75}$	3.193



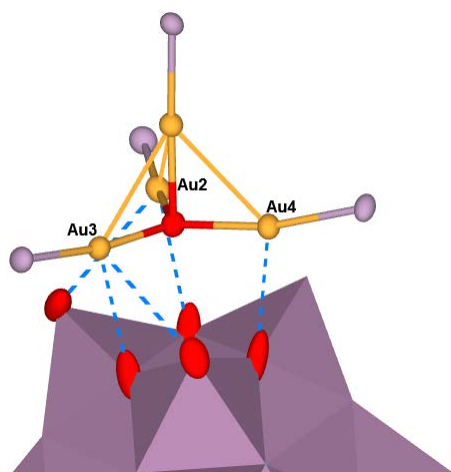
架橋酸素 $\mu_4-O$ を含む金(I)四核クラスターをカウンターカチオンとするヘテロ原子SiのKeggin型モリブドポリ酸塩であった。金(I)四核クラスターカチオンの構造は、**Au<sub>4</sub>-*m*-F-PMo**と同様の $C_{3v}$ 対称であった。*m*-位の一部のFがdisorderしており、ポリ酸アニオンは全体がdisorderしていた。

Structure of  $[(Au\{P(m-FPh)_3\})_4(\mu_4-O)]^{2+}$ 

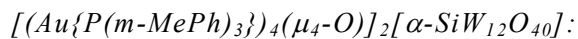
Polyhedral representation

Bond Lengths (Å)	
Au1...Au2	2.9415(10)
Au1...Au3	2.9904(10)
Au1...Au4	2.8930(10)

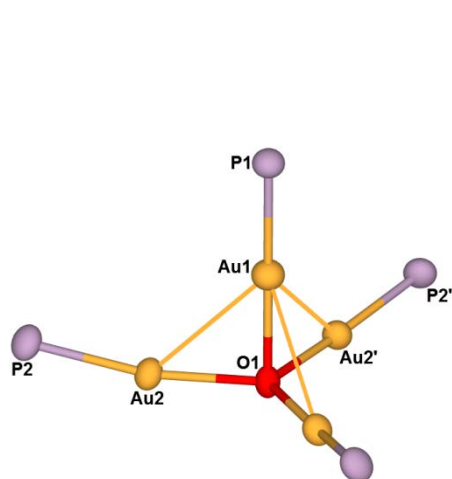
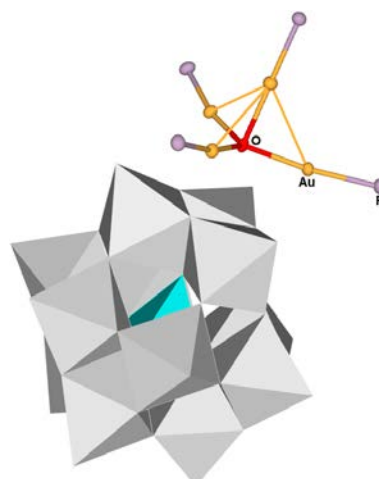
Bond Angles (°)	
Au2-O1-Au3	123.6(5)
Au2-O1-Au4	120.0(5)
Au3-O1-Au4	116.1(4)

 $Au_4 \cdots O_{POM}$  interactions

Interactions (Å)	
Au2...O4	3.144
Au2...O12	3.02
Au3...O2	3.098
Au3...O17	3.08
Au4...O16	2.92



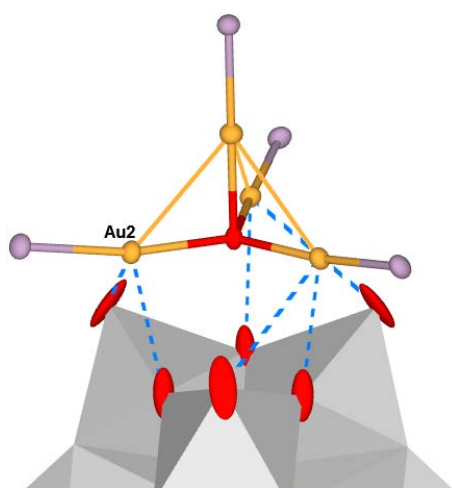
架橋酸素 $\mu_4-O$ を含む金(I)四核クラスターをカウンターカチオンとするヘテロ原子SiのKeggin型ポリ酸塩であった。金(I)四核クラスターカチオンの構造は、**Au<sub>4</sub>-m-F-PMo**や**Au<sub>4</sub>-m-F-SiMo**と同様の $C_{3v}$ 対称であった。底面の三つのAuは対称操作により現れるため、完全な $C_{3v}$ 対称(Au-O-Au角が $120^\circ$ )をとっていた。またポリ酸アニオンは全体がdisorderしていた。

Structure of  $[(Au\{P(m-MePh)_3\})_4(\mu_4-O)]^{2+}$ 

Polyhedral representation

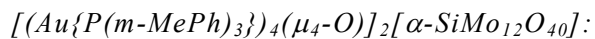
Bond Length (Å)	
Au1...Au2	2.9524(7)

Bond Angle (°)	
Au2-O1-Au2'	119.96(3)

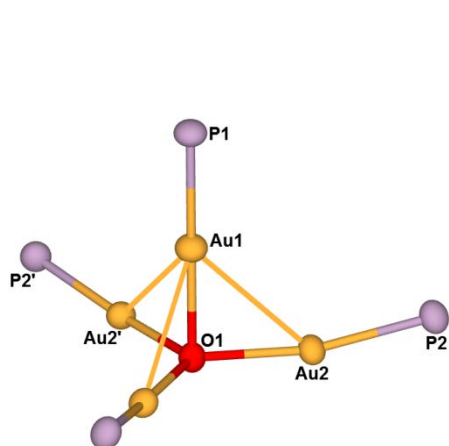
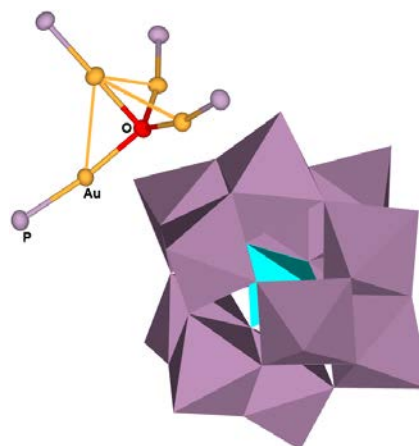
 $Au_4 \cdots O_{POM}$  interactions

Interactions (Å)	
Au2...O3	3.178
Au2...O7	2.995





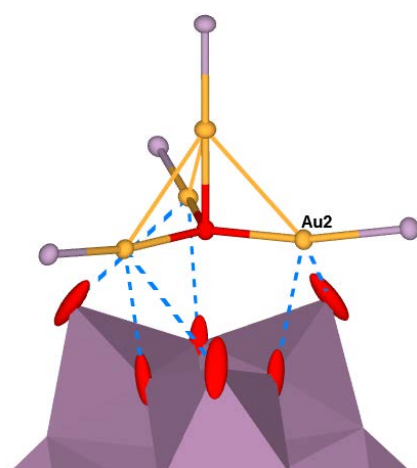
架橋酸素 $\mu_4-O$ を含む金(I)四核クラスターをカウンターカチオンとするヘテロ原子SiのKeggin型モリブドポリ酸塩であった。金(I)四核クラスターカチオンの構造は、**Au<sub>4</sub>-*m*-Me-SiW**と同様の完全な $C_{3v}$ 対称であった。またポリ酸アニオンは全体がdisorderしていた。ポリ酸骨格を構成する金属(WとMo)は、*m*-位を置換したホスフェン配位子を含む金(I)クラスターカチオン種の形成には影響しないことが明らかになった。

Structure of  $[(Au\{P(m-MePh)_3\})_4(\mu_4-O)]^{2+}$ 

Polyhedral representation

Bond Length (Å)	
Au1...Au2	2.9499(3)

Bond Angle (°)	
Au2-O1-Au2'	119.985(8)

 $Au_4 \cdots O_{POM}$  interactions

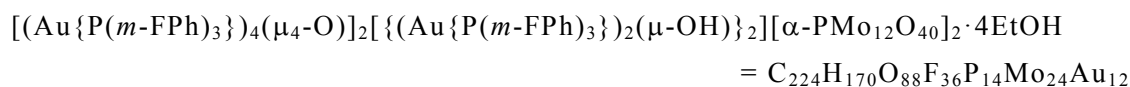
Interactions (Å)	
Au2...O2	3.144
Au2...O4	2.930

## CHN Elemental Analysis and TG/DTA

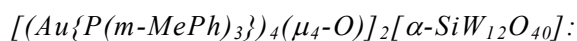


単結晶 X 線構造解析で確認された組成に、溶媒和として 4 個の EtOH を加えた組成で実測値と計算値が一致した。4 個の EtOH は、大気圧下で測定した TG/DTA の結果と対応していた。

	C	H	N	O	F	P	Mo	Au
Found	26.35	1.15	0.06					
Calcd.	26.76	1.70	—	14.00	6.80	4.31	22.90	23.51

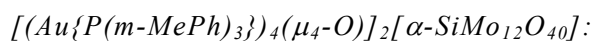


Weight loss	1.99% below 261.3 °C
Calcd.	1.83% for 4EtOH



単結晶 X 線構造解析で確認された組成で実測値と計算値が一致した。溶媒和が無いことは、大気圧下で測定した TG/DTA の結果と対応していた。

	C	H	N	O	Si	P	W	Au
Found	28.68	2.17	0.07					
Calcd.	29.17	2.45	—	9.71	0.41	3.58	31.89	22.78



単結晶 X 線構造解析で確認された組成で実測値と計算値が一致した。溶媒和が無いことは、大気圧下で測定した TG/DTA の結果と対応していた。

	C	H	N	O	Si	P	Mo	Au
Found	34.35	2.70	0.10					
Calcd.	34.42	2.89	—	11.46	0.48	4.23	19.64	26.88

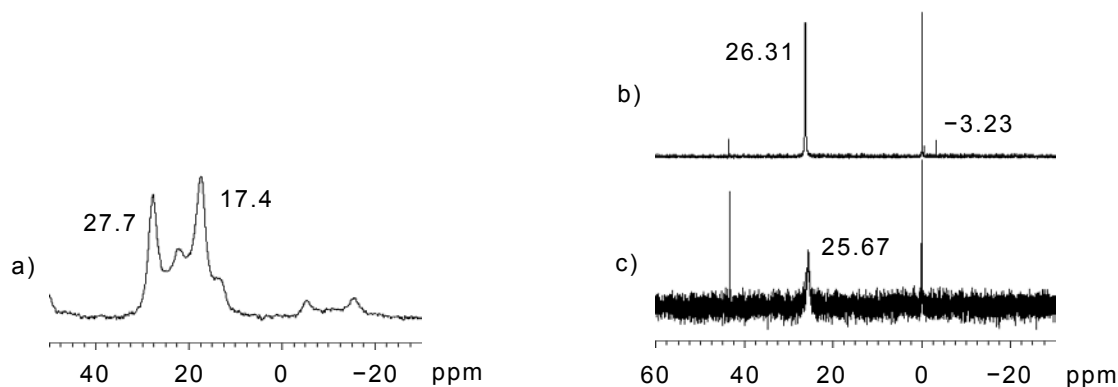


Solid-state CPMAS  $^{31}\text{P}$  and Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR:

固体状態では、**Au<sub>4</sub>-m-Me-SiMo** のホスファン配位子に基づくピークは二本線ピークで観測された。これは構造解析で確認された非等価な P と対応しており、底面の三つの Au に配位した P と頂点の Au に配位した P に対応する。

DMSO-*d*<sub>6</sub> 中では、**Au<sub>4</sub>-m-F-PMo** と **Au<sub>4</sub>-m-F-SiMo** で main ピークとしてホスファン配位子に基づくピークが一本線ピークで観測された。**Au<sub>4</sub>-m-F-SiMo** はブロードなピークが観測されているが、これは濃度が薄いためと思われる。金(I)四核クラスターカチオンのみを含む **Au<sub>4</sub>-m-F-SiMo** と比べ、金(I)四核クラスターカチオンと金(I)二核錯体二量体カチオンの両方を含む **Au<sub>4</sub>-m-F-PMo** は chemical shift が僅かに異なっていた。そのため **Au<sub>4</sub>-m-F-PMo** は金(I)四核クラスターカチオンと金(I)二核錯体二量体カチオンの間での速い交換が起こっているため、**Au<sub>4</sub>-m-F-SiMo** は金(I)四核クラスターカチオンの運動性のため、それぞれ一本線ピークで観測されたと考えられる。また 43.5 ppm 付近に minor ピークが観測されており、**Au<sub>4</sub>-m-F-PMo** と **Au<sub>4</sub>-m-F-SiMo** は DMSO-*d*<sub>6</sub> 中での安定性が低いと思われる。

**Au<sub>4</sub>-m-F-PMo** のポリ酸アニオンに基づくピークは、main ピークの他に minor ピークも観測された。モリブドポリ酸塩の DMSO-*d*<sub>6</sub> 中での安定性が低く、ホスファン配位子に基づく minor ピークが観測されたこととも対応する。



Solid-state CPMAS  $^{31}\text{P}$  (left) and Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (right) NMR spectra

a) **Au<sub>4</sub>-m-Me-SiMo**, b) **Au<sub>4</sub>-m-F-PMo**, c) **Au<sub>4</sub>-m-F-SiMo**

*FT-IR:*

**Au<sub>4</sub>-*m*-F-PMo** と **Au<sub>4</sub>-*m*-Me-SiW**, **Au<sub>4</sub>-*m*-Me-SiMo** で *RS*-pyrrld<sup>-</sup>の C=O 伸縮振動に基づく振動バンドが消失しており、脱離を確認した。 $\alpha$ -Keggin 型ポリ酸骨格に基づく振動バンドには変化がなかった。これは <sup>31</sup>P NMR の結果とも対応している。

	C=O	X-O	M-O
<b>Au<sub>4</sub>-<i>m</i>-F-PMo</b>	—	1062	957, 876, 812
<b>Au<sub>4</sub>-<i>m</i>-Me-SiW</b>	—	921	970, 881, 805
<b>Au<sub>4</sub>-<i>m</i>-Me-SiMo</b>	—	902	947, 861, 794

*Solution <sup>1</sup>H NMR:*

**Au<sub>4</sub>-*m*-F-PMo** と **Au<sub>4</sub>-*m*-F-SiMo** で *RS*-pyrrld<sup>-</sup>に基づくピークが消失しており、脱離を確認した。**Au<sub>4</sub>-*m*-F-PMo** では溶媒和の EtOH に基づくピークが観測された。

	EtOH	Ph
<b>Au<sub>4</sub>-<i>m</i>-F-PMo</b>	1.09(t), 3.38(q)	7.35–7.57(m)
<b>Au<sub>4</sub>-<i>m</i>-F-SiMo</b>		7.37–7.72(m)

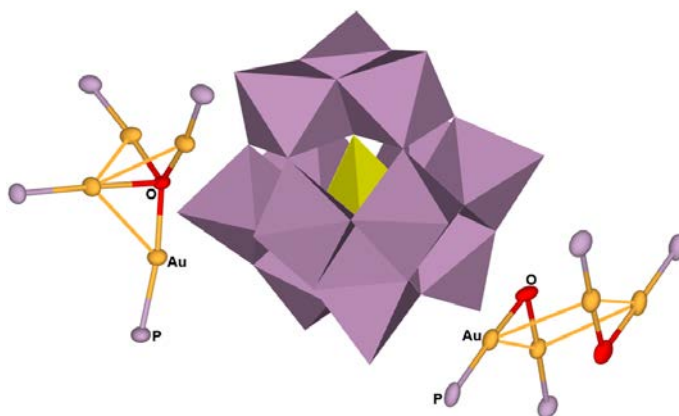
t: triplet, q: quartet, m: multiplet

## 6-4. Conclusion

フェニル基の *m*-位を F で置換したホスファン配位子を用い、金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(*RS*-pyrrld){P(*m*-FPh)<sub>3</sub>}]とヘテロ原子 P の Keggin 型モリブドポリ酸塩の free acid 型 H<sub>3</sub>[α-PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·14H<sub>2</sub>O との反応から、架橋酸素 μ<sub>4</sub>-O を含むホスファン金(I)四核クラスターと μ-OH 基で架橋されたホスファン金(I)二核錯体二量体の両方をカウンターカチオンとする Keggin 型モリブドポリ酸塩 [(Au{P(*m*-FPh)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O))<sub>2</sub>[(Au{P(*m*-FPh)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(μ-OH))<sub>2</sub>][α-PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub>·4EtOH を形成させた。フェニル基の置換位置も金(I)単核種のクラスター化に影響を及ぼすことを明らかにした。金(I)二核錯体二量体カチオンはポリ酸アニオンとの間に Au⋯O<sub>POM</sub> と OH⋯O<sub>POM</sub> の相互作用があり、この相互作用により安定化されていると思われる。

金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体[Au(*RS*-pyrrld){P(*m*-RPh)<sub>3</sub>}] (R = Me, F)とヘテロ原子 Si の Keggin 型ポリ酸塩の free acid 型 H<sub>4</sub>[α-SiM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·*n*H<sub>2</sub>O (M = W, Mo)との反応からは、いずれの場合も架橋酸素 μ<sub>4</sub>-O を含む金(I)四核クラスターカチオン [(Au{P(*m*-RPh)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O))<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>が形成された。ヘテロ原子 Si の Keggin 型ポリ酸塩を用いると、電荷バランスとパッキングのため金(I)四核クラスターが形成され易いと考えられる。

同じ置換基であっても、フェニル基の置換位置によって金(I)単核種のクラスター化が異なることを見出した。これは置換基による相互作用が異なるためであり、ホスファン配位子が金(I)単核種のクラスター化に与える影響の一つを明らかにした。



Tetragold(I)oxonium cluster cations and dimeric dimer gold(I) cation

## Conclusion

### Chapter 1

ソフト性の P 原子とハード性の O 原子を含む金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体は、弱い Au–O 結合をもつため容易にカルボン酸配位子の脱離が起こる。このカルボン酸配位子の脱離を Keggin 型ポリ酸塩の free acid 型存在下で行い、ポリ酸塩存在下で架橋酸素  $\mu_4\text{-O}$  を含むホスファン金(I)四核クラスターカチオンを形成させ、その構造を明らかにした。

金(I)四核クラスターカチオンはポリ酸アニオンとの相互作用により歪められた  $C_{3v}$  対称であり、H. Schmidbaur らの報告している  $T_d$  対称とは僅かに異なる。このことから金(I)四核クラスターの構造には柔軟性があり、その際に形成される *aurophilic interaction* が重要であることを見出した。

### Chapter 2

ポリ酸塩の acidity の影響を調べるため、Keggin 型ポリ酸塩の Na 塩を用いて金(I)単核種のクラスター化を行い、架橋酸素  $\mu_4\text{-O}$  を含む金(I)四核クラスターと架橋酸素  $\mu_3\text{-O}$  を含む金(I)三核クラスターが *aurophilic interaction* で連結したホスファン金(I)七核クラスターカチオンを形成させ、その構造を明らかにした。金(I)単核種のクラスター化がポリ酸塩に強く依存しており、ポリ酸塩の acidity がクラスター化に影響を与えることを見出した。

### Chapter 3

ポリ酸塩の負電荷の影響を調べるため、ヘテロ原子 Al と B の Keggin 型ポリ酸塩の free acid 型を用いて金(I)単核種のクラスター化を行い、架橋酸素  $\mu_4\text{-O}$  を含むホスファン金(I)四核クラスターに加え、稜共有 O 原子上に三つのホスファン金(I)単核ユニットが結合したポリ酸アニオンから成るクラスター間化合物を形成させ、その構造を明らかにした。溶液中では金(I)四核クラスターカチオンと金(I)単核ユニットの間で速い交換が起こっており、金(I)クラスターの形成に対するポリ酸塩の役割を明らかにした。またポリ酸塩をテンプレートとした金(I)四核クラスター形成の機構を提案した。

#### Chapter 4

ホスファン配位子の置換基の影響を調べるため、フェニル基の *p*-位を置換したホスファン配位子を含む金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体を用い、二種類の $\mu$ -OH基で架橋されたホスファン金(I)二核錯体二量体カチオンを形成させ、その構造を明らかにした。*p*-位の置換基によって *crossed-edge arrangement* と *parallel-edge arrangement* の二量体がそれぞれ形成され、ホスファン配位子も金(I)単核種のクラスター化に影響を与えることを見出した。

#### Chapter 5

金(I)二核錯体二量体の形成に対するポリ酸塩の負電荷の影響を調べるため、ヘテロ原子 Si の Keggin 型モリブドポリ酸塩とフェニル基の *p*-位を置換したホスファン配位子を含む金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体を用い、二種類の $\mu$ -OH基で架橋されたホスファン金(I)二核錯体二量体カチオンに加え、稜共有 O 原子上に二つのホスファン金(I)単核ユニットが結合したポリ酸アニオンから成るクラスター間化合物を形成させ、その構造を明らかにした。金(I)二核錯体二量体カチオンの形成にも、特にポリ酸塩の稜共有 O 原子が重要であることを見出した。

#### Chapter 6

ホスファン配位子の置換基の置換位置による影響を調べるため、フェニル基の *m*-位を置換したホスファン配位子を含む金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体を用い、架橋酸素 $\mu_4$ -O を含むホスファン金(I)四核クラスターカチオンや $\mu$ -OH基で架橋されたホスファン金(I)二核錯体二量体カチオンを形成させ、その構造を明らかにした。フェニル基の置換位置の違いにより形成される金(I)クラスターカチオン種が異なり、ホスファン配位子の置換基だけでなく置換位置もクラスター化に影響を与えることを見出した。

#### Future Prospect

様々な Keggin 型ポリ酸塩とホスファン配位子を含む金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体の反応から、カルボン酸配位子を脱離させることで多様なホスファン金(I)クラスターカチオン種を形成させた。これらはポリ酸塩とホスファン配位子に強く依存した反応であった。金(I)単核種のクラスター化には、特にポリ酸塩の稜共有 O 原子が重要な働きをしていた。

ポリ酸塩をテンプレートとした金(I)単核種のクラスター化では、これまでに無い新しい構造のホスファン金(I)クラスターカチオン種が形成され、新たな金(I)クラスターの合成法となり得る。またホスファン金(I)クラスターの触媒反応への発展が期待でき、ポリ酸塩との複合触媒への応用も今後期待される。

## Supporting Information

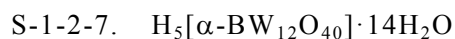
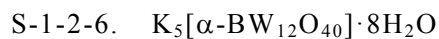
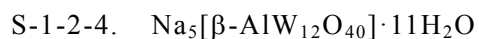
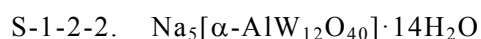
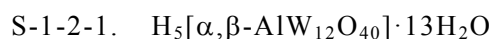
### Abstract

本項ではヘテロ原子 Al と B の Keggin 型ポリ酸塩の合成法、各種キャラクタリゼーションの結果と、クロリドホスファン金(I)錯体の合成法、各種キャラクタリゼーションの結果について記載する。

### Contents

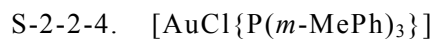
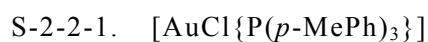
#### S-1-1. Reagents / Analytical Procedures

#### S-1-2. Synthesis



#### S-2-1. Reagents / Analytical Procedures

#### S-2-2. Synthesis





**S-1-1. Reagents / Analytical Procedures***Reagents**ISOTEC:*

Deuterium oxide	D <sub>2</sub> O
-----------------	------------------

*Wako:*

Aluminium(III) chloride hexahydrate	AlCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O
Boric acid	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>
Potassium chloride	KCl
Sodium carbonate	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Sodium tungstate(VI) dihydrate	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Hydrochloric acid (6, 12M)	HCl <i>aq.</i>
Sodium hydroxide (1 M)	NaOH <i>aq.</i>
Sulfuric acid (95%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <i>aq.</i>
Diethyl ether	Et <sub>2</sub> O

*Analytical Procedures**TG/DTA:*

Rigaku Thermo Plus 2 series TG/DTA TG 8120  
under air, room temperature to 500 °C, 4 °C/min.

*FT-IR:*

Jasco FT/IR-4100 Spectrometer  
KBr disks, under air, room temperature

*Solution NMR:*

JEOL JNM-ECP 500 FT-NMR spectrometer  
<sup>183</sup>W (20.0 MHz) 10 mm o.d. tubes, *sat.* Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> *aq.* (δ = 0, external standard)  
JEOL JNM-EX 400 FT-NMR spectrometer  
<sup>27</sup>Al (104.05 MHz) 5 mm o.d. tubes, 0.1 M AlCl<sub>3</sub> *aq.* (δ = 0, external standard)  
<sup>183</sup>W (16.50 MHz) 10 mm o.d. tubes, *sat.* Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> *aq.* (δ = 0, external standard)

**S-1-2. Synthesis****S-1-2-1.  $H_5[\alpha,\beta-AlW_{12}O_{40}] \cdot 13H_2O$** *Procedure:*

- ①  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  (M.W. = 329.85) 100 g (330 mmol)を  $H_2O$  400 mL に溶解した。  
(無色透明溶液)
- ② 12 M HCl aq.を用いて pH = 7.7 に調整した(ca. 23 mL)。  
(無色透明溶液)
- ③ 別途、 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  (M.W. = 241.43) 13.3 g (55.1 mmol)を  $H_2O$  80 mL に溶解した。  
(無色透明溶液)
- ④ 湯浴上(>90 °C)で②に③を 1 h.以上かけてゆっくり加えた。  
(白色微懸濁溶液)
- ⑤ 1 h.還流した。  
(白色微懸濁溶液)
- ⑥ 室温まで放冷後、メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu m$ )でろ過した。  
(無色透明溶液)
- ⑦ 95%  $H_2SO_4$  aq.を用いて pH = 0 に調整した(ca. 20 mL)。  
(淡黄緑色透明溶液)
- ⑧ さらに 95%  $H_2SO_4$  aq. 3 mL を加えた。  
(淡黄緑色透明溶液)
- ⑨ 七日間還流した。  
(淡黄緑色透明溶液)
- ⑩ 室温まで放冷後、95%  $H_2SO_4$  aq. 147 mL を加えた。  
(淡黄緑色透明溶液)
- ⑪ 室温まで放冷後、分液ロートに移し  $Et_2O$  500 mL を加え良く振り混ぜた。
- ⑫ 30 min.静置した。  
(三層に分離。上層：白色微懸濁，中層：白色懸濁，下層：淡黄緑色透明溶液)
- ⑬ 最下層を分取し、evaporator (ca. 60 °C)で蒸発乾固した。  
(白緑色粉体)
- ⑭  $H_2O$  20 mL に湯浴上(ca. 80 °C)で加熱溶解した。  
(淡黄緑色透明溶液)
- ⑮ 室温まで放冷後、メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu m$ )でろ過した。  
(淡黄緑色透明溶液)
- ⑯ 湯浴上(>90 °C)で ca. 15 mL まで加熱濃縮した。  
(白緑色懸濁溶液)
- ⑰ メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu m$ )で回収した。  
(白色粉体)
- ⑱ 真空乾燥を 5 h.行った。  
(白色粉体)

*Properties:* 白色粉体。吸湿性。

$H_2O$  に易溶。

*Yield:* 66.9 g (78.2%)

$H_5[\alpha,\beta-AlW_{12}O_{40}] \cdot 13H_2O$  (M.W. = 3112.26)での計算値。

## Characterization

## TG/DTA:

R.T.–399.7 °C までに H<sub>2</sub>O に基づく 7.60%の重量減。

H<sub>5</sub>[α,β-AIW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·13H<sub>2</sub>O: 7.52%

## FT-IR:

1627(m), 1217(vw), 1056(vw), 961(s), 896(vs), 808(vs), 764(s), 546(w), 483(m) cm<sup>-1</sup>

Solution <sup>27</sup>Al NMR (D<sub>2</sub>O, 22.1 °C):

δ        72.05 (α-isomer),  
          71.62 (β-isomer) ppm

Solution <sup>183</sup>W NMR (D<sub>2</sub>O, 21.1 °C):

δ        -111.08 (α-isomer),  
          -110.06, -118.12, -136.19 (β-isomer) ppm

**S-1-2-2. Na<sub>5</sub>[α-AIW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·14H<sub>2</sub>O**

## Procedure:

- ① H<sub>5</sub>[α,β-AIW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·13H<sub>2</sub>O (M.W. = 3112.26) 40.0 g (12.9 mmol)を H<sub>2</sub>O 50 mL に溶解した。  
(無色透明溶液)
- ② メンブランフィルター(JG 0.2 μm)でろ過した。  
(無色透明溶液)
- ③ 0.2 M NaOH aq. 160 mL を加え、1 M NaOH aq.を用いて pH = 6.0 に調整した。  
(無色透明溶液)
- ④ 三日間還流した。  
(無色透明溶液)
- ⑤ 室温まで放冷後、1 M NaOH aq.を用いて pH = 6.5 に調整した。  
(無色透明溶液)
- ⑥ 湯浴上(>90 °C)で ca. 100 mL まで濃縮した。  
(無色透明溶液)
- ⑦ 一昼夜還流した。  
(無色透明溶液)
- ⑧ 室温まで放冷後、evaporator (ca. 50 °C)で ca. 10 mL まで濃縮した。  
(白色懸濁溶液)
- ⑨ 室温まで放冷後、冷蔵庫で一昼夜放置した。  
(無色透明粗結晶析出)
- ⑩ メンブランフィルター(JG 0.2 μm)で回収した。  
(結晶性を失い、白色粉体)
- ⑪ 真空乾燥を 2 h.行った。  
(白色粉体)

Properties: 白色粉体。

H<sub>2</sub>O に可溶。EtOH に微溶。

Yield: 11.4 g (27.3%)

$\text{Na}_5[\alpha\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (M.W. = 3240.18)での計算値。

### Characterization

#### TG/DTA:

R.T.–299.9 °C までに  $\text{H}_2\text{O}$  に基づく 7.74%の重量減。

$\text{Na}_5[\alpha\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ : 7.78%

#### FT-IR:

1617(s), 1119(w), 958(vs), 904(vs), 797(vs), 757(vs), 637(w), 617(w), 530(w), 484(m)  
 $\text{cm}^{-1}$

#### Solution $^{27}\text{Al}$ NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 23.1 °C):

$\delta$  72.11 ppm

#### Solution $^{183}\text{W}$ NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 21.1 °C):

$\delta$  -112.07 ppm

### S-1-2-3. $\text{H}_5[\alpha\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

#### Procedure:

- ①  $\text{Na}_5[\alpha\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (M.W. = 3240.18) 10.0 g (3.09 mmol)を  $\text{H}_2\text{O}$  14 mL に溶解した。  
(無色透明溶液)
- ② 95%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aq. 5 mL をゆっくり加えた。  
(無色透明溶液)
- ③ 室温まで放冷後、分液ロートに移し  $\text{Et}_2\text{O}$  40 mL を加え良く振り混ぜた。
- ④ 1 h. 静置した。  
(三層に分離。上層: 無色透明, 中層: 白色微懸濁, 下層: 無色透明溶液)
- ⑤ 下層を分取し、 $\text{H}_2\text{O}$  10 mL を加えた。  
(無色透明溶液)
- ⑥ evaporator (ca. 40 °C)で蒸発乾固した。  
(白色粉体)
- ⑦ 真空乾燥を 2 h. 行った。  
(白色粉体)

Properties: 白色粉体。吸湿性。

$\text{H}_2\text{O}$ , EtOH に可溶。

Yield: 8.17 g (85.4%)

$\text{H}_5[\alpha\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (M.W. = 3094.24)での計算値。

### Characterization

#### TG/DTA:

R.T.–500.0 °C までに  $\text{H}_2\text{O}$  に基づく 7.09%の重量減。

$\text{H}_5[\alpha\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ : 6.99%

#### FT-IR:

1625(m), 1224(w), 1056(vw), 965(vs), 905(vs), 798(vs), 757(vs), 530(m), 484(m),  
472(m)  $\text{cm}^{-1}$

#### Solution $^{27}\text{Al}$ NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 21.8 °C):

$\delta$  72.29 ppm

#### Solution $^{183}\text{W}$ NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 21.0 °C):

$\delta$  -111.05 ppm

### S-1-2-4. $\text{Na}_5[\beta\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

#### Procedure:

- ①  $\text{H}_5[\alpha,\beta\text{-AlW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (M.W. = 3112.26) 50.0 g (16.1 mmol)を  $\text{H}_2\text{O}$  100 mL に溶解した。 (無色透明溶液)
- ② 0.75 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aq.を用いて pH = 2.4 に調整した(ca. 50 mL)。 (無色透明溶液)
- ③ evaporator (ca. 40 °C)で少量の粉体が析出するまで濃縮した。 (白色微懸濁溶液)
- ④ 冷蔵庫で一昼夜放置した。 (淡黄緑色微懸濁溶液)
- ⑤ ガラスフィルター(G 4.0)でろ過した。 (淡黄色透明溶液)
- ⑥ evaporator (ca. 40 °C)で ca. 5 mL まで濃縮した。 (淡黄緑色懸濁溶液)
- ⑦ 冷蔵庫で一昼夜放置した。 (淡黄緑色懸濁溶液)
- ⑧ ガラスフィルター(G 4.0)で回収した。 (淡黄緑色粉体)
- ⑨ ⑧の粉体 20.0 g を  $\text{H}_2\text{O}$  5 mL に湯浴上(ca. 60 °C)で加熱溶解した。 (淡黄緑色透明溶液)
- ⑩ 室温まで放冷後、冷蔵庫で一昼夜放置した。 (白色粗結晶析出)
- ⑪ ガラスフィルター(G 4.0)で回収した。 (結晶性を失い、白色粉体)

⑫ 真空乾燥を 2 h.行った。

(白色粉体)

*Properties:* 白色粉体。

H<sub>2</sub>O に可溶。

*Yield:* 8.34 g (41.7%)

Na<sub>5</sub>[β-AlW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·11H<sub>2</sub>O (M.W. = 3186.14)での計算値。

### *Characterization*

#### *TG/DTA:*

R.T.–399.6 °C までに H<sub>2</sub>O に基づく 6.05%の重量減。

Na<sub>5</sub>[β-AlW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·11H<sub>2</sub>O: 6.22%

#### *FT-IR:*

1619(m), 965(s), 896(s), 799(vs), 759(vs), 541(m), 481(m) cm<sup>-1</sup>

#### *Solution <sup>183</sup>W NMR (D<sub>2</sub>O, R.T.):*

δ        -110.13, -118.16, -136.16 (β-isomer),  
          -111.01 (α-isomer)    ppm

### ***S-1-2-5. H<sub>5</sub>[β-AlW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·11H<sub>2</sub>O***

#### *Procedure:*

- ① Na<sub>5</sub>[β-AlW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·11H<sub>2</sub>O (M.W. = 3186.14) 7.50 g (2.35 mmol)を H<sub>2</sub>O 20 mL に溶解した。  
(無色透明溶液)
- ② 95% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq. 5 mL をゆっくり加えた。  
(無色透明溶液)
- ③ 室温まで放冷後、分液ロートに移し Et<sub>2</sub>O 20 mL を加え良く振り混ぜた。
- ④ 15 min. 静置した。  
(三層に分離。上層: 無色透明, 中層: 白色微懸濁, 下層: 淡黄緑色透明溶液)
- ⑤ 下層を分取した。  
(淡黄緑色透明溶液)
- ⑥ 分液ロートに 95% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq. 1 mL を加え、良く振り混ぜて 15 min. 静置した。  
(三層に分離。上層: 無色透明, 中層: 白色微懸濁, 下層: 淡黄緑色透明溶液)
- ⑦ 下層を分取し、三層に分かれなくなるまで⑥の操作を繰り返した。
- ⑧ 集めた下層を H<sub>2</sub>O 10 mL に溶解した。  
(淡黄緑色透明溶液)

- ⑨ evaporator (*ca.* 40 °C)で蒸発乾固した。 (白色粉体)  
 ⑩ 真空乾燥を 2 h.行った。 (白色粉体)

*Properties:* 白色粉体。吸湿性。  
 H<sub>2</sub>O, EtOH に可溶。

*Yield:* 5.79 g (80.1%)

H<sub>5</sub>[β-AlW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·11H<sub>2</sub>O (M.W. = 3076.23)での計算値。

### Characterization

#### TG/DTA:

R.T.–500.0 °C までに H<sub>2</sub>O に基づく 6.23%の重量減。

H<sub>5</sub>[β-AlW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·11H<sub>2</sub>O: 6.44%

#### FT-IR:

1626(w), 1232(vw), 1173(vw), 1059(vw), 975(vs), 903(vs), 797(vs), 743(sh), 593(w),  
 580(w), 539(m), 479(m), 417(vw) cm<sup>-1</sup>

#### Solution <sup>183</sup>W NMR (D<sub>2</sub>O, R.T.):

δ        -109.50, -117.54, -135.66 (β-isomer),  
           -110.50 (α-isomer) ppm

### S-1-2-6. K<sub>5</sub>[α-BW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·8H<sub>2</sub>O

#### Procedure:

- ① Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (M.W. = 329.85) 100 g (303 mmol)を H<sub>2</sub>O 100 mL に溶解した。 (無色透明溶液)  
 ② H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (M.W. = 61.83) 5.00 g (80.9 mmol)を加えた。 (無色透明溶液)  
 ③ 6 M HCl *aq.*を用いて pH = 6.0 に調整した(*ca.* 60 mL)。 (無色透明溶液)  
 ④ 4 h.還流した。 (無色透明溶液)  
 ⑤ 室温まで放冷後、メンブランフィルター(JG 0.2 μm)でろ過した。 (無色透明溶液)  
 ⑥ 6 M HCl *aq.*を用いて pH = 2.0 に調整した。 (白色微懸濁溶液)  
 ⑦ 1 h.還流した。 (淡黄白色微懸濁溶液)  
 ⑧ 室温まで放冷後、メンブランフィルター(JG 0.2 μm)でろ過した。 (無色透明溶液)

- ⑨ KCl (M.W. = 74.55) 20.0 g (268 mmol)を加えた。 (白色懸濁溶液)  
 ⑩ ガラスフィルター(G 4.0)で回収した。 (白色粉体)  
 ⑪ H<sub>2</sub>O 25 mL に湯浴上(*ca.* 80 °C)で加熱溶解した。 (無色透明溶液)  
 ⑫ 室温まで放冷後、冷蔵庫で一昼夜放置した。 (無色透明粗結晶析出)  
 ⑬ ガラスフィルター(G 4.0)で回収した。 (結晶性を失い、白色粉体)  
 ⑭ 真空乾燥を 2 h.行った。 (白色粉体)

*Properties:* 白色粉体。

H<sub>2</sub>O に可溶。

*Yield:* 29.3 g (36.3%)

K<sub>5</sub>[α-BW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·8H<sub>2</sub>O (M.W. = 3196.46)での計算値。

#### *Characterization*

##### *TG/DTA:*

R.T.–500.0 °C までに H<sub>2</sub>O に基づく 4.49%の重量減。

K<sub>5</sub>[α-BW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·8H<sub>2</sub>O: 4.51%

##### *FT-IR:*

1619(m), 1002(m), 959(vs), 907(s), 808(vs), 615(vw), 509(w), 423(vw) cm<sup>-1</sup>

##### *Solution* <sup>183</sup>W NMR (D<sub>2</sub>O, 21.6 °C):

δ -130.43 ppm

#### ***S-1-2-7. H<sub>5</sub>[α-BW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·14H<sub>2</sub>O***

##### *Procedure:*

- ① K<sub>5</sub>[α-BW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·8H<sub>2</sub>O (M.W. = 3196.46) 5.00 g (1.56 mmol)を H<sub>2</sub>O 15 mL に溶解した。 (無色透明溶液)  
 ② 95% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq. 5 mL をゆっくり加えた。 (無色透明溶液)  
 ③ 室温まで放冷後、分液ロートに移し Et<sub>2</sub>O 30 mL を加え良く振り混ぜた。  
 ④ 1 h.静置した。  
 (三層に分離。上層: 無色透明, 中層: 白色微懸濁, 下層: 無色透明溶液)  
 ⑤ 下層を分取し、H<sub>2</sub>O 10 mL を加えた。 (淡黄緑色微懸濁溶液)



- ⑥ メンブランフィルター(JV 0.1  $\mu\text{m}$ )でろ過した。 (無色透明溶液)  
⑦ evaporator (ca. 40 °C)で蒸発乾固した。 (白色粉体)  
⑧ 真空乾燥を 3 h.行った。 (白色粉体)

*Properties:* 白色粉体。吸湿性。  
H<sub>2</sub>O, EtOH に可溶。

*Yield:* 2.81 g (57.8%)

H<sub>5</sub>[ $\alpha$ -BW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·14H<sub>2</sub>O (M.W. = 3114.10)での計算値。

### *Characterization*

#### *TG/DTA:*

R.T.–500.0 °C までに H<sub>2</sub>O に基づく 7.96%の重量減。

H<sub>5</sub>[ $\alpha$ -BW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]·14H<sub>2</sub>O: 8.10%

#### *FT-IR:*

1613(w), 1230(w), 1165(vw), 1060(w), 1004(w), 959(s), 913(s), 806(vs), 593(w),  
528(w), 510(w), 426(vw) cm<sup>-1</sup>

#### *Solution* <sup>183</sup>W NMR (D<sub>2</sub>O, 21.3 °C):

$\delta$  -130.62 ppm

**S-2-1. Reagents / Analytical Procedures***Reagents**Alfa Aesar:*

Tris( <i>m</i> -fluoridophenyl)phosphane	P( <i>m</i> -FPh) <sub>3</sub>
--	--------------------------------

*Cica:*

Tris( <i>p</i> -methylphenyl)phosphane	P( <i>p</i> -MePh) <sub>3</sub>
Tris( <i>m</i> -methylphenyl)phosphane	P( <i>m</i> -MePh) <sub>3</sub>

*ISOTEC:*

Chloroform- <i>d</i>	CDCl <sub>3</sub>
----------------------	-------------------

*TCI:*

2,2'-thiodiethanol	S(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub>
--------------------	--

*Wako:*

Tetrachloridoaurate(III) tetrahydrate	H[AuCl <sub>4</sub> ]·4H <sub>2</sub> O
Tris( <i>p</i> -chloridophenyl)phosphane	P( <i>p</i> -ClPh) <sub>3</sub>
Tris( <i>p</i> -fluoridophenyl)phosphane	P( <i>p</i> -FPh) <sub>3</sub>
Chloroform	CHCl <sub>3</sub>
Methanol	MeOH

*Analytical Procedures**CHN Elemental Analysis:*

PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer

*TG/DTA:*

Rigaku Thermo Plus 2 series TG/DTA TG 8120  
under air, room temperature to 500 °C, 4 °C/min.

*FT-IR:*

Jasco FT/IR-4100 Spectrometer  
KBr disks, under air, room temperature

*Solution NMR:*

JEOL JNM-ECP 500 FT-NMR spectrometer

 $^1\text{H}$  (500.00 MHz) 5 mm o.d. tubes, TMS ( $\delta = 0$ , internal standard) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (202.00 MHz) 5 mm o.d. tubes, 25%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aq. ( $\delta = 0$ , external standard)**S-2-2. Synthesis****S-2-2-1.  $[\text{AuCl}\{\text{P}(p\text{-MePh})_3\}]$** *Procedure:*

- ①  $\text{H}[\text{AuCl}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (M.W. = 411.85) 1.00 g (2.43 mmol)を  $\text{H}_2\text{O}$  10 mL に氷浴上で溶解した。  
(黄色透明溶液)
- ②  $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$  (M.W. = 122.19,  $d = 1.18 \text{ g cm}^{-3}$ ) 770  $\mu\text{L}$  (7.44 mmol)を加えた。  
(黄色懸濁 → 無色透明溶液)
- ③ 別途、 $\text{P}(p\text{-MePh})_3$  (M.W. = 304.37) 0.761 g (2.50 mmol)を  $\text{CHCl}_3$  20 mL に溶解した。  
(無色透明溶液)
- ④ ②に③を加えた。  
(白色微懸濁溶液)
- ⑤ 室温で 1 h.激しく攪拌した。  
(白色微懸濁溶液)
- ⑥ 分液ロートに移し、下層を分取した。  
(無色透明溶液)
- ⑦ evaporator (ca. 30 °C)で蒸発乾固した。  
(無色透明オイル)
- ⑧  $\text{MeOH}$  15 mL を加え 5 min.攪拌した。  
(白色懸濁溶液)
- ⑨ メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu\text{m}$ )で回収した。  
(白色粉体)
- ⑩  $\text{MeOH}$  10 mL で 2 回洗浄した。
- ⑪ 真空乾燥を 2 h.行った。  
(白色粉体)

*Properties:* 白色粉体。 $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  に可溶。  $\text{MeOH}$  に難溶。*Yield:* 1.05 g (80.5%) $[\text{AuCl}\{\text{P}(p\text{-MePh})_3\}]$  (M.W. = 536.79)での計算値。

## Characterization

## CHN Elemental Analysis:

	C	H	N	P	Cl	Au
Found	46.96	3.76	0.08			
Calcd.	46.99	3.94	—	5.77	6.60	36.69

Calcd.  $[\text{AuCl}\{\text{P}(p\text{-MePh})_3\}] = \text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{P}_1\text{Cl}_1\text{Au}_1$

## TG/DTA:

R.T.–255.6 °C までに溶媒和に基づく重量減無し。

## FT-IR:

1754(vw), 1648(w), 1597(m), 1559(w), 1497(s), 1444(w), 1396(m), 1381(w), 1350(w), 1309(m), 1270(w), 1213(vw), 1188(m), 1121(vw), 1102(vs), 1037(w), 1018(m), 970(vw), 951(w), 843(vw), 806(vs), 707(m), 648(s), 632(m), 620(s), 531(vs), 509(vs), 502(vs), 443(m), 433(m)  $\text{cm}^{-1}$

Solution  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 26.0 °C):

$\delta$  2.40 (9H, s, Me),  
7.24–7.41 (12H, m, Ph) ppm

Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 26.6 °C):

$\delta$  31.18 ppm

**S-2-2-2.  $[\text{AuCl}\{\text{P}(p\text{-FPh})_3\}]$** 

## Procedure:

- ①  $\text{H}[\text{AuCl}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (M.W. = 411.85) 1.00 g (2.43 mmol)を  $\text{H}_2\text{O}$  10 mL に氷浴上で溶解した。  
(黄色透明溶液)
- ②  $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$  (M.W. = 122.19,  $d = 1.18 \text{ g cm}^{-3}$ ) 770  $\mu\text{L}$  (7.44 mmol)を加えた。  
(黄色懸濁 → 無色透明溶液)
- ③ 別途、 $\text{P}(p\text{-FPh})_3$  (M.W. = 316.26) 0.791 g (2.50 mmol)を  $\text{CHCl}_3$  20 mL に溶解した。  
(無色透明溶液)
- ④ ②に③を加えた。  
(白色微懸濁溶液)
- ⑤ 室温で 1 h.激しく攪拌した。  
(白色微懸濁溶液)

- ⑥ 分液ロートに移し、下層を分取した。 (無色透明溶液)  
 ⑦ evaporator (ca. 30 °C)で蒸発乾固した。 (白色粉体)  
 ⑧ MeOH 15 mL を加え 5 min. 攪拌した。 (白色懸濁溶液)  
 ⑨ メンブランフィルター(JG 0.2 μm)で回収した。 (白色粉体)  
 ⑩ MeOH 20 mL で 2 回洗浄した。  
 ⑪ 真空乾燥を 2 h. 行った。 (白色粉体)

*Properties:* 白色粉体。

CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O に可溶。 MeOH に難溶。

*Yield:* 1.22 g (91.5%)

[AuCl{P(*p*-FPh)<sub>3</sub>}] (M. W. = 548.68)での計算値。

#### Characterization

##### CHN Elemental Analysis:

	C	H	N	F	P	Cl	Au
Found	39.32	1.89	0.01				
Calcd.	39.40	2.20	—	10.39	5.65	6.46	35.90

Calcd. [AuCl{P(*p*-FPh)<sub>3</sub>}] = C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>P<sub>1</sub>Cl<sub>1</sub>Au<sub>1</sub>

##### TG/DTA:

R.T.–209.5 °C までに溶媒和に基づく重量減無し。

##### FT-IR:

1783(w), 1765(w), 1657(w), 1588(vs), 1496(vs), 1395(s), 1354(w), 1302(m), 1281(w),  
 1232(vs), 1158(vs), 1103(vs), 1013(m), 967(w), 950(w), 941(w), 837(s), 826(vs),  
 709(w), 639(m), 619(w), 536(vs), 525(s), 517(s), 492(w), 450(s), 443(s), 409(w) cm<sup>-1</sup>

##### Solution <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 24.4 °C):

δ 7.20–7.54 (m, *Ph*) ppm

##### Solution <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25.5 °C):

δ 30.70 ppm

**S-2-2-3. [AuCl{P(*p*-ClPh)<sub>3</sub>}***Procedure:*

- ① H[AuCl<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O (M.W. = 411.85) 1.00 g (2.43 mmol)を H<sub>2</sub>O 10 mL に氷浴上で溶解した。  
(黄色透明溶液)
- ② S(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub> (M.W. = 122.19, *d* = 1.18 g cm<sup>-3</sup>) 770 μL (7.44 mmol)を加えた。  
(黄色懸濁 → 無色透明溶液)
- ③ 別途、P(*p*-ClPh)<sub>3</sub> (M.W. = 365.63) 0.914 g (2.50 mmol)を CHCl<sub>3</sub> 20 mL に溶解した。  
(無色透明溶液)
- ④ ②に③を加えた。  
(白色微懸濁溶液)
- ⑤ 室温で 1 h.激しく攪拌した。  
(白色微懸濁溶液)
- ⑥ 分液ロートに移し、下層を分取した。  
(無色透明溶液)
- ⑦ evaporator (*ca.* 30 °C)で蒸発乾固した。  
(無色透明オイル)
- ⑧ MeOH 15 mL を加え 5 min.攪拌した。  
(白色懸濁溶液)
- ⑨ メンブランフィルター(JV 0.1 μm)で回収した。  
(白色粉体)
- ⑩ MeOH 10 mL で 2 回洗浄した。
- ⑪ 真空乾燥を 2 h.行った。  
(白色粉体)

*Properties:* 白色粉体。

CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O に可溶。MeOH に難溶。

*Yield:* 1.28 g (88.1%)

[AuCl{P(*p*-ClPh)<sub>3</sub>}] (M.W. = 598.05)での計算値。

*Characterization**CHN Elemental Analysis:*

	C	H	N	P	Cl	Au
Found	36.14	1.67	0.08			
Calcd.	36.15	2.02	—	5.18	23.71	32.94

Calcd. [AuCl{P(*p*-ClPh)<sub>3</sub>}] = C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>P<sub>1</sub>Cl<sub>4</sub>Au<sub>1</sub>

*TG/DTA:*

R.T.–222.3 °C までに溶媒和に基づく重量減無し。

*FT-IR:*

1667(w), 1574(s), 1560(m), 1478(vs), 1387(s), 1298(w), 1270(w), 1181(w), 1135(w),  
1118(vw), 1086(vs), 1011(s), 948(w), 817(s), 750(vs), 703(w), 634(w), 567(s), 505(m),  
493(s), 455(w), 404(w)  $\text{cm}^{-1}$

*Solution  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 26.4 °C):*

$\delta$  7.42–7.47 (m, *Ph*) ppm

*Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 27.1 °C):*

$\delta$  32.87 ppm

**S-2-2-4.  $[\text{AuCl}\{\text{P}(m\text{-MePh})_3\}]$** *Procedure:*

- ①  $\text{H}[\text{AuCl}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (M.W. = 411.85) 1.00 g (2.43 mmol)を  $\text{H}_2\text{O}$  10 mL に氷浴上で溶解した。  
(黄色透明溶液)
- ②  $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$  (M.W. = 122.19,  $d = 1.18 \text{ g cm}^{-3}$ ) 770  $\mu\text{L}$  (7.44 mmol)を加えた。  
(黄色懸濁 → 無色透明溶液)
- ③ 別途、 $\text{P}(m\text{-MePh})_3$  (M.W. = 304.37) 0.761 g (2.50 mmol)を  $\text{CHCl}_3$  20 mL に溶解した。  
(無色透明溶液)
- ④ ②に③を加えた。  
(白色微懸濁溶液)
- ⑤ 室温で 1 h.激しく攪拌した。  
(白色微懸濁溶液)
- ⑥ 分液ロートに移し、下層を分取した。  
(無色透明溶液)
- ⑦ evaporator (*ca.* 30 °C)で蒸発乾固した。  
(白色粉体)
- ⑧  $\text{MeOH}$  15 mL を加え 5 min.攪拌した。  
(白色懸濁溶液)
- ⑨ メンブランフィルター(JG 0.2  $\mu\text{m}$ )で回収した。  
(白色粉体)
- ⑩  $\text{MeOH}$  20 mL で 2 回洗浄した。
- ⑪ 真空乾燥を 2 h.行った。  
(白色粉体)

*Properties:* 白色粉体。

$\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  に可溶。  $\text{MeOH}$  に難溶。

*Yield:* 1.17 g (89.7%)

$[\text{AuCl}\{\text{P}(m\text{-MePh})_3\}]$  (M.W. = 536.79)での計算値。

## Characterization

## CHN Elemental Analysis:

	C	H	N	P	Cl	Au
Found	46.86	3.75	0.08			
Calcd.	46.99	3.94	—	5.77	6.60	36.69

Calcd.  $[\text{AuCl}\{\text{P}(m\text{-MePh})_3\}] = \text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{P}_1\text{Cl}_1\text{Au}_1$

## TG/DTA:

R.T.–240.8 °C までに溶媒和に基づく重量減無し。

## FT-IR:

1592(w), 1475(w), 1449(w), 1408(w), 1377(vw), 1311(vw), 1276(vw), 1220(vw), 1173(vw), 1107(s), 1038(vw), 996(w), 933(vw), 912(vw), 889(vw), 861(vw), 795(m), 782(s), 694(vs), 566(m), 548(w), 489(w), 467(m), 452(m), 426(vw)  $\text{cm}^{-1}$

Solution  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 26.6 °C):

$\delta$  2.35 (9H, s, Me),  
7.21–7.41 (12H, m, Ph) ppm

Solution  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 26.8 °C):

$\delta$  33.28 ppm

**S-2-2-5.  $[\text{AuCl}\{\text{P}(m\text{-FPh})_3\}]$** 

## Procedure:

- ①  $\text{H}[\text{AuCl}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (M.W. = 411.85) 1.00 g (2.43 mmol)を  $\text{H}_2\text{O}$  10 mL に氷浴上で溶解した。  
(黄色透明溶液)
- ②  $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$  (M.W. = 122.19,  $d = 1.18 \text{ g cm}^{-3}$ ) 770  $\mu\text{L}$  (7.44 mmol)を加えた。  
(黄色懸濁 → 無色透明溶液)
- ③ 別途、 $\text{P}(m\text{-FPh})_3$  (M.W. = 316.26) 0.791 g (2.50 mmol)を  $\text{CHCl}_3$  20 mL に溶解した。  
(無色透明溶液)
- ④ ②に③を加えた。  
(白色微懸濁溶液)
- ⑤ 室温で 1 h.激しく攪拌した。  
(白色微懸濁溶液)
- ⑥ 分液ロートに移し、下層を分取した。  
(無色透明溶液)



- ⑦ evaporator (ca. 30 °C)で蒸発乾固した。 (白色微懸濁オイル)  
 ⑧ MeOH 15 mL を加え 5 min.攪拌した。 (白色懸濁溶液)  
 ⑨ メンブランフィルター(JG 0.2 μm)で回収した。 (白色粉体)  
 ⑩ MeOH 20 mL で 2 回洗浄した。  
 ⑪ 真空乾燥を 2 h.行った。 (白色粉体)

*Properties:* 白色粉体。

CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O に可溶。 MeOH に難溶。

*Yield:* 0.99 g (74.2%)

[AuCl{P(*m*-FPh)<sub>3</sub>}] (M.W. = 548.68)での計算値。

### Characterization

#### CHN Elemental Analysis:

	C	H	N	F	P	Cl	Au
Found	39.46	2.12	-0.01				
Calcd.	39.40	2.20	—	10.39	5.65	6.46	35.90

Calcd. [AuCl{P(*m*-FPh)<sub>3</sub>}] = C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>F<sub>3</sub>P<sub>1</sub>Cl<sub>1</sub>Au<sub>1</sub>

#### TG/DTA:

R.T.-209.9 °C までに溶媒和に基づく重量減無し。

#### FT-IR:

1742(w), 1712(w), 1601(s), 1580(vs), 1522(w), 1475(vs), 1422(vs), 1306(w), 1268(vs),  
 1224(vs), 1165(m), 1124(w), 1094(vs), 1069(w), 999(m), 915(w), 891(s), 873(s),  
 784(vs), 682(vs), 587(s), 570(m), 523(s), 508(s), 482(s), 471(s), 438(w), 411(w) cm<sup>-1</sup>

#### Solution <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25.5 °C):

δ 7.14–7.52 (m, *Ph*) ppm

#### Solution <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>, 26.1 °C):

δ 34.75 (d, *J* = 4.3 Hz) ppm

**References**

- 1) M. T. Pope, in *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, New York, **1983**.
- 2) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34.
- 3) *Kikan Kagaku Sosetsu*, Japan Scientific Societies, Tokyo, **1993**, No. 20.
- 4) C. L. Hill, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1
- 5) J. J. Berzelius, *Ann. Phys.* **1826**, *82*, 369.
- 6) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 2868.
- 7) J. F. Keggin, *Nature* **1933**, *131*, 908.
- 8) J. S. Anderson, *Nature* **1937**, *140*, 850.
- 9) B. Dawson, *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 113.
- 10) J. L. T. Waugh, D. P. Shoemaker, L. Pauling, *Acta Crystallogr.* **1954**, *7*, 438.
- 11) D. D. Dexter, J. V. Silverton, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3589.
- 12) H. T. Evans Jr., J. V. Showell, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6881.
- 13) V. W. Day, W. G. Klemperer, *Science* **1985**, *228*, 553.
- 14) G. Johansson, *Arkiv. Kemi.* **1960**, *20*, 321.
- 15) A. Tézé, E. Cadot, V. Béreau, G. Hervé, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2000.
- 16) J. T. Gatlin, Z. L. Mesinger, L. N. Zakharov, D. MacInnes, D. W. Jonson, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1267.
- 17) H. D'Amour, *Acta Crystallogr.* **1976**, *B32*, 729.
- 18) R. Strandberg, *Acta Chem. Scand.* **1975**, *A29*, 350.
- 19) M. T. Pope, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2008.
- 20) R. Contant, R. Thouvenot, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *212*, 41.
- 21) P. J. S. Richardt, R. W. Gable, A. M. Bond, A. G. Wedd, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 703.
- 22) J. Canny, A. Tézé, R. Thouvenot, G. Hervé, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2114.
- 23) P. J. Domaille, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 96.
- 24) R. Contant, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 104.
- 25) K. Nomiya, M. Pohl, N. Mizuno, D. K. Lyon, R. G. Finke, *Inorg. Synth.* **1997**, *31*, 186.
- 26) M. T. Pope, in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, ed. by A. G. Wedd, Pergamon, Oxford, **2004**, Vol. 4, p. 635.
- 27) R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9380.
- 28) M. C. Gimeno, A. Laguna, in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, ed. by D. E. Fenton, Pergamon, Oxford, **2004**, Vol. 6, p. 911.
- 29) A. F. Wells, in *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon, Oxford, **1975**, p. 1020.
- 30) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.

- 31) F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1544.
- 32) H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931.
- 33) H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 370.
- 34) N. C. Baenziger, W. E. Bennett, D. M. Soboroff, *Acta Crystallogr.* **1976**, *B32*, 962.
- 35) D. V. Toronto, B. Weissbart, D. S. Tinti, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2484.
- 36) H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **2000**, *33*, 3.
- 37) M. C. Gimeno, A. Laguna, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1952.
- 38) A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, Y. T. Struchkov, M. Y. Antipin, K. I. Grandberg, V. P. Dyadchenko, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *201*, 343.
- 39) K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2069.
- 40) H. Schmidbaur, A. Kolb, E. Zeller, A. Schier, H. Beruda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1575.
- 41) P. G. Jones, G. M. Sheldrick, E. Hädicke, *Acta Crystallogr.* **1980**, *B36*, 2777.
- 42) H. Schmidbaur, S. Hofreiter, M. Paul, *Nature* **1995**, *377*, 503.
- 43) A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1990**, *345*, 140.
- 44) R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 711.
- 45) F. G. A. Stone, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 89.
- 46) *Supramolecular Chemistry*, ed. by J. M. Lehn, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- 47) *Supramolecular Organometallic Chemistry*, eds. by I. Haiduc, F. T. Edelmann, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- 48) P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638.
- 49) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
- 50) M. Oh, G. B. Carpenter, D. A. Sweigart, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 1.
- 51) D. Bradshaw, J. B. Claridge, E. J. Cussen, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 273.
- 52) C. Inman, J. M. Knaust, S. W. Keller, *Chem. Commun.* **2002**, 156.
- 53) L. Yang, H. Naruke, T. Yamase, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 1020.
- 54) C. L. Hill, C. M. ProsserMcCartha, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 407.
- 55) *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications*, eds. by M. T. Pope, A. Müller, Kluwer Academic, Dordrecht, **2001**.
- 56) C. du Peloux, A. Dolbecq, P. Barboux, G. Laurent, J. Marrot, F. Sécheresse, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3026.
- 57) E. Coronado, J. R. Galán-Mascorós, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, E. Martínez-Ferrero, M. Almeida, E. B. Lopes, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 324.
- 58) M. Schulz-Dobrick, M. Jansen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4498.
- 59) M. Schulz-Dobrick, M. Jansen, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4380.
- 60) M. Schulz-Dobrick, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2326.

- 61) M. Schulz-Dobrick, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2880.
- 62) F. Gruber, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2352.
- 63) A. Nanba, B. S. Thesis, Kanagawa University, Kanagawa, **2008**.
- 64) R. Noguchi, A. Hara, A. Sugie, K. Nomiya, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 355.
- 65) S. Aoki, T. Kurashina, Y. Kasahara, T. Nishijima, K. Nomiya, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1243.
- 66) E. O. North, W. Haney, *Inorg. Synth.* **1939**, 1, 127.
- 67) A Tézé, G. Hervé, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 85.
- 68) I. A. Weinstock, J. J. Cowan, E. M. G. Barbuzzi, H. Zeng, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4608.
- 69) T. Kasahara, M. S. Thesis, Kanagawa University, Kanagawa, **2007**.
- 70) A. R. Shabari, M. Pourayoubi, D. Ghamari, *Acta Crystallogr.* **2009**, E65, m1586.
- 71) Y. Tang, B. Yu, *RSC Adv.* **2012**, 2, 12686.
- 72) A. Hamel, N. W. Mitzel, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5106.
- 73) H. Schmidbaur, A. Hamel, N. W. Mitzel, A. Schier, S. Nogai, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 4916.
- 74) S. Wang, J. P. Fackler Jr., *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4404.
- 75) A. Sladek, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 907.
- 76) J. M. López-de-Luzuriaga, A. Sladek, W. Schneider, H. Schmidbaur, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, 130, 641.
- 77) J. Chen, T. Jiang, G. Wei, A. A. Mohamed, C. Homrighausen, J. A. K. Bauer, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9225.
- 78) A. A. Mohamed, J. Chen, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2203.
- 79) A. Battisti, O. Bellina, P. Diversi, S. Losi, F. Marchetti, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 865.

**List of Publication***Original Paper (Peer Reviewed)*

1. Intercluster Compound between a Tetrakis{triphenylphosphinegold(I)}oxonium Cation and a Keggin Polyoxometalate (POM): Formation during the Course of Carboxylate Elimination of a Monomeric Triphenylphosphinegold(I) Carboxylate in the Presence of POMs  
K. Nomiya, T. Yoshida, Y. Sakai, A. Nanba, S. Tsuruta, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8247–8254.
2. Novel intercluster compound between a heptakis{triphenylphosphinegold(I)}dioxonium cation and an  $\alpha$ -Keggin polyoxometalate anion  
T. Yoshida, K. Nomiya, S. Matsunaga, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10085–10090.
3. Two types of tetranuclear phosphane-gold(I) cations as dimers of dinuclear units,  $[\{(Au\{P(p-RPh)_3\})_2(\mu-OH)\}_2]^{2+}$  (R = Me, F), synthesized by polyoxometalate-mediated clusterization  
T. Yoshida, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11418–11425.
4. Novel Intercluster Compounds Composed of a Tetra{phosphane-gold(I)}oxonium Cation and an  $\alpha$ -Keggin Polyoxometalate Anion Linked by Three Monomeric Phosphane-gold(I) Units  
T. Yoshida, S. Matsunaga, K. Nomiya, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1487–1489.

*Reference Paper (Peer Reviewed)*

1. Zirconium(IV)- and hafnium(IV)-containing polyoxometalates as oxidation precatalysts: Homogeneous catalytic epoxidation of cyclooctene with hydrogen peroxide  
H. Aoto, K. Matsui, Y. Sakai, T. Kuchizi, H. Sekiya, H. Osada, T. Yoshida, S. Matsunaga, K. Nomiya, under submission.

*Original Paper (Non-Peer Reviewed)*

1. 広い抗菌活性スペクトルを示すヒスチジン銀(I)錯体の合成、構造と投与後のバクテリアの電子顕微鏡観察  
力石紀子, 野宮健司, 高木由貴, 吉田拓也, 吉川理絵, 伊能小百合, 鈴木季直, 早津学, 井上和仁, 北島正治, 川上洋司, *Science Journal of Kanagawa University* **2011**, *22*, 29–35.
2. Keggin 型ヘテロポリアニオンと金(I)単核クラスターからなる新規クラスター間化合物の合成  
野宮健司, 吉田拓也, 伊能小百合, 保田裕太, 力石紀子, 松永諭, *Science Journal of Kanagawa University* **2012**, *23*, 21–25.

*International Conference*

1. Synthesis of Intercluster Compounds by Reaction of the Gold(I)/Carboxylate/ $\text{PPh}_3$  Complex with Keggin-type Polyoxometalates  
T. Yoshida, K. Nomiya, 7th Joint International Conference on the Kanagawa University-National Taiwan University Exchange Program, Kanagawa University, March 17, **2012**.

## Meeting and Conference

1. 金(I)四核クラスターカチオンと Keggin 型ポリ酸塩から成るクラスター間化合物の形成と構造  
野宮健司, 吉田拓也, 坂井善隆, 南波麻里沙, 鶴田慎一郎, 日本化学会第 89 春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2009 年 3 月, Abstr., 2PA-004.
2. 金(I)/カルボン酸/ $\text{PR}_3$ 系錯体( $\text{R} = \text{Ph}, o\text{-tolyl}$ )と Keggin 型ポリ酸塩の反応によるクラスター間化合物の形成  
野宮健司, 吉田拓也, 坂井善隆, 南波麻里沙, 鶴田慎一郎, 日本化学会第 90 春季年会, 近畿大学本部キャンパス, 2010 年 3 月, Abstr., 3PA-030.
3. ホスフィン金(I)クラスターカチオンと飽和 Keggin 型ポリ酸塩から成るクラスター間化合物の合成と構造  
野宮健司, 吉田拓也, 坂井善隆, 第 60 回錯体化学討論会, 大阪国際交流センター, 2010 年 9 月, Abstr., 1PA-49.
4. 金(I)/カルボン酸/ $\text{PPh}_3$ 系錯体とヘテロ原子 Al の Keggin 型ポリ酸塩の反応によるクラスター間化合物の形成  
野宮健司, 吉田拓也, 坂井善隆, 日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学横浜キャンパス, 2011 年 3 月, Abstr., 1PB-154.
5. *aurophilic interaction* を示すメチルジフェニルホスフィン金(I)錯体の合成及び分子構造  
野宮健司, 伊能小百合, 吉田拓也, 力石紀子, 日本化学会第 91 春季年会, 神奈川大学横浜キャンパス, 2011 年 3 月, Abstr., 1PB-155.
6. 金(I)/カルボン酸/ $\text{PPh}_3$ 系錯体とヘテロ原子 B の Keggin 型ポリ酸塩の反応によるクラスター間化合物の形成  
野宮健司, 吉田拓也, 日本化学会 5 回関東支部大会, 東京農工大学小金井キャンパス, 2011 年 8 月, Abstr., PB2a015.
7. 水溶性ヒスチジン銀(I)錯体を加えて培養したバクテリアの電子顕微鏡観察  
野宮健司, 力石紀子, 吉川理絵, 高木由貴, 伊能小百合, 吉田拓也, 鈴木季直, 早津学, 日本防菌防黴学会第 38 回年次大会, 千里ライフサイエンスセンター, 2011 年 8 月, Abstr., P43-30P.

8. 水溶性のトリス(3-スルホナトフェニル)ホスフィン配位子とした水溶性金(I)錯体の合成と抗菌活性  
野宮健司, 力石紀子, 伊能小百合, 吉田拓也, 日本防菌防黴学会第 38 回年次大会, 千里ライフサイエンスセンター, 2011 年 8 月, Abstr., P44-31A.
9. 金(I)/カルボン酸/ $\text{PR}_3$ 系錯体( $\text{R} = \text{Ph}, 2\text{-tolyl}$ )とヘテロ原子 Al の飽和 Keggin 型ポリ酸塩の反応によるクラスター間化合物の形成  
野宮健司, 吉田拓也, 錯体化学会第 61 回討論会, 岡山理科大学, 2011 年 9 月, Abstr., 1PA-14.
10. 金(I)/カルボン酸/ $\text{PPh}_3$ 系錯体と種々のポリ酸塩の反応から形成される新しいクラスター間化合物  
吉田拓也, 野宮健司, 第 1 回 CSJ 化学フェスタ, 早稲田大学大隈記念講堂・小野梓記念館, 2011 年 11 月, Abstr., P8-26.
11. 金(I)/カルボン酸/ $\text{P}(p\text{-tolyl})_3$ 系錯体と Keggin 型ポリオキソメタレート反応による新しいクラスター間化合物の形成  
野宮健司, 吉田拓也, 日本化学会第 92 春季年会, 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス, 2012 年 3 月, Abstr., 3F1-27.
12. 金(I)/カルボン酸/ホスフィン系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の反応による新しい金(I)クラスターカチオン種の形成と構造  
吉田拓也, 野宮健司, 錯体化学会第 62 回討論会, 富山大学五福キャンパス, 2012 年 9 月, Abstr., 1Ad-01.
13. 金(I)/カルボン酸/ホスフィン系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の反応による新しい金(I)クラスターカチオン種の形成  
吉田拓也, 野宮健司, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2012 年 10 月, Abstr., P2-21.
14. 金(I)/カルボン酸/ $\text{PPh}_3$ 系錯体と種々のポリ酸塩の反応による金(I)クラスターカチオン種の形成  
保田裕太, 野宮健司, 吉田拓也, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2012 年 10 月, Abstr., P2-22.



15. 金(I)/カルボン酸/P(*m*-FPh)<sub>3</sub>系錯体と Keggin 型ポリオキシメタレートの反応による新しいクラスター間化合物の形成  
吉田拓也, 野宮健司, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月, Abstr., 1B3-13.
16. *L*-リシン銀(I)錯体の合成、分子構造と抗菌活性  
井上ちさと, 力石紀子, 吉田拓也, 伊能小百合, 高山晃彦, 野宮健司, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月, Abstr., 2PA-023.
17. 中性及びカチオン性の *L*-リシンを配位子とした銀(I)錯体の合成、構造解析、抗菌活性  
井上ちさと, 力石紀子, 吉田拓也, 伊能小百合, 高山晃彦, 野宮健司, 日本防菌防黴学会第 40 回年次大会, 千里ライフサイエンスセンター, 2013 年 9 月, Abstr., 10Pp-50.
18. *L*-リシンを配位子とする銀(I)錯体の合成、分子構造及び抗菌活性  
井上ちさと, 力石紀子, 伊集院久子, 吉田拓也, 高山晃彦, 野宮健司, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ, タワーホール船堀, 2013 年 10 月, Abstr., P1-74.
19. 金(I)/カルボン酸/P(*p*-tolyl)<sub>3</sub>系錯体とポリ酸塩の反応による金(I)クラスターカチオン種の形成  
保田裕太, 吉田拓也, 野宮健司, 第 3 回 CSJ 化学フェスタ, タワーホール船堀, 2013 年 10 月, Abstr., P1-76.
20. 金(I)/カルボン酸/ホスフィン系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の反応による新しいクラスター間化合物の形成と構造  
吉田拓也, 新井秀和, 野宮健司, 錯体化学会第 63 回討論会, 琉球大学千原キャンパス, 2013 年 11 月, Abstr., 3Ac-12.
21. *L*-リシンを配位子とする銀(I)錯体の合成、分子構造及び抗菌活性  
井上ちさと, 力石紀子, 伊集院久子, 吉田拓也, 高山晃彦, 野宮健司, 錯体化学会第 63 回討論会, 琉球大学千原キャンパス, 2013 年 11 月, Abstr., 2PA-018.
22. 金(I)/カルボン酸/ホスファン系錯体と Keggin 型ポリ酸塩の反応による新規金(I)クラスターカチオン種の形成  
保田裕太, 吉田拓也, 野宮健司, 錯体化学会第 63 回討論会, 琉球大学千原キャンパス, 2013 年 11 月, Abstr., 2PA-087.

23. ポリオキソメタレートをテンプレートとしたホスフィン金(I)単核種のクラスター化  
吉田拓也, 野宮健司, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学東山キャンパス, 2014 年 3 月(発表予定), Abstr., 2PB-011.
24. ポリ酸をテンプレートとした金(I)クラスターカチオン種の形成とポリ酸アニオンの効果  
長島江里, 新井秀和, 保田裕太, 吉田拓也, 野宮健司, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学東山キャンパス, 2014 年 3 月(発表予定), Abstr., 2PB-007.
25. ホスファン金(I)四核クラスターカチオンとポリオキソアニオンから成るクラスター間化合物を触媒前駆体としたジフェニルアセチレンの水和反応  
新井秀和, 吉田拓也, 保田裕太, 長島江里, 野宮健司, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学東山キャンパス, 2014 年 3 月(発表予定), Abstr., 2PB-008.

## Acknowledgement

本論文は、神奈川大学理学部化学科野宮健司研究室における博士後期課程三年間の研究を中心に纏めたものです。論文を纏めるにあたり、お世話になりました全ての方々に感謝致します。

神奈川大学理学部化学科の卒業研究から六年間、長きに亘り数多くの御指導、御助言を頂いた指導教授の野宮健司教授に深く感謝致します。

アドバイザーとして大変貴重な御助言を頂いた加部義夫教授、川本達也教授、木原伸浩教授に深く感謝致します。

投稿論文の作成や研究室のセミナーにおいて数多くの御助言を頂いた松永諭特別助教、力石紀子助教に深く感謝致します。

NMR の測定に御指導、御助言を頂いた横山宙さんに深く感謝致します。

卒業研究から二年間に亘り数多くの御助言を頂いた P.D.の坂井善隆さんに深く感謝致します。

卒業研究から御世話になりました倉科隆之先輩、佐久惟先輩、鶴田慎一朗先輩、青木正太郎先輩、桑名涉先輩、南波麻里沙先輩に深く感謝致します。

最後に、私と共に研究を行ってきた吉川理絵さん、黒田真梨恵さん、小林望美さん、新保聡君、雑賀裕美さん、古越裕也君を始め、17期生 8名、18期生 7名、19期生 12名、20期生 8名、21期生 9名、22期生 8名に深く感謝致します。

2014年1月 吉田 拓也