



2023年6月29日

東京都公立大学法人 東京都立大学
帝京科学大学
公益財団法人 高輝度光科学研究センター
東京理科大学



JASRI



東京理科大学
TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE

クラスター配列が鍵！金属クラスターの可逆的な構造制御に成功

～幾何構造を制御したクラスター複合材料によるガスセンサーや触媒等の機能性材料への応用が期待～

1. 概要

100 原子以下で構成された金属の粒子（以下「金属クラスター」という。）はバルクの金属からは予想できない特異な電子状態や反応性を示すことが知られています。これらの性質は金属クラスターの構造因子（サイズ、組成、幾何構造）に強く依存しており、1 原子の違いで性質が劇的に変化することから、原子精度でこれら構造因子を制御した金属クラスターの開発が望まれています。

東京都立大学大学院理学研究科の山添誠司教授、藤木裕宇（大学院生）、松山知樹（大学院生）、吉川聡一助教、平山純特任助教、中谷直輝教授、帝京科学大学の高谷光教授、JASRI の安田伸広研究員、新田清文研究員、東京理科大学の根岸雄一教授らの研究グループは、有機配位子で保護されたカチオン性の合金クラスターに対し、サイズの異なるアニオン性クラスターを用いることでクラスターの配列を制御できること、配列制御によってこれまで困難であった合金クラスターの構造異性化^(※1)を誘起させることに成功しました。

これまで王冠状（クラウン構造）に金原子が並んだカチオン性 $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ は $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ とイオン結晶を作るとクラウン構造を保ちますが、硝酸イオン $([\text{NO}_3]^-)$ や塩素イオン (Cl^-) と結晶を作ると金原子の配置が蝶々様（バタフライ構造）の準安定構造^(※2)に変化すること（構造異性化と呼ぶ）が知られています。一方、 $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ の中心の金原子を Pd や Pt に置換したクラウン構造の合金クラスター $[\text{MtAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ (Mt = Pd, Pt) ではアニオン性クラスターと結晶を作っても構造異性化が起こらないことがわかっていました。しかし、今回の研究で、 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ よりもクラスターサイズの小さい $[\text{Mi}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (Mi = Mo, W) を用いて結晶を作ると、 $[\text{MtAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ と $[\text{Mi}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ がこれまでの結晶とは異なる配列（岩塩型構造）になるだけでなく、構造異性化を誘起し、準安定なバタフライ構造の $[\text{MtAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ を安定化・合成できることを発見しました（図1）。構造異性化により光学特性・電子状態が変化するだけでなく、結晶の再溶解によりクラウン構造とバタフライ構造を可逆的に変化させられることから、光学材料や触媒への応用が期待できます。

本研究成果は、2023 年 6 月 20 日付で「Communications Chemistry」に掲載されました。

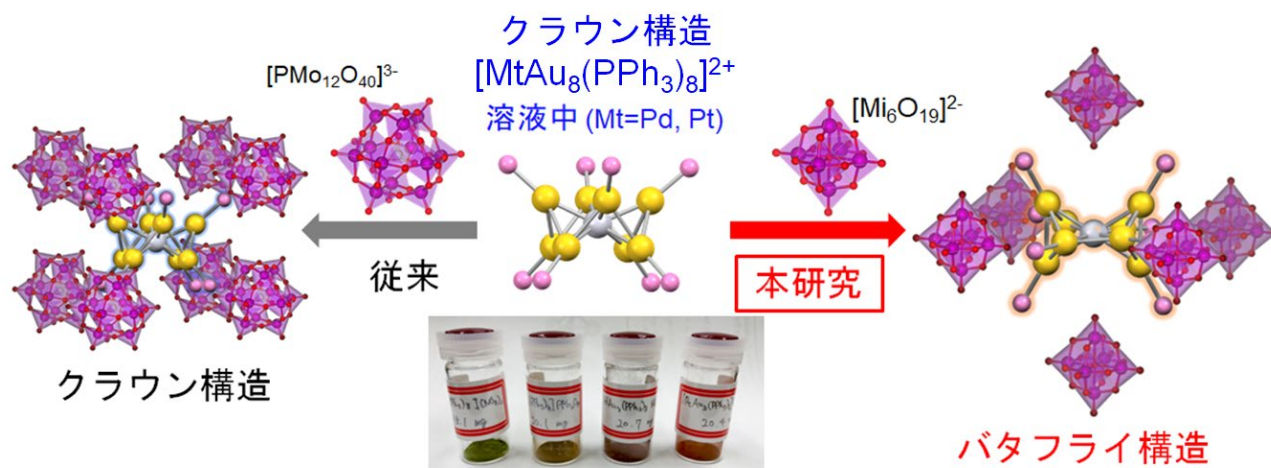


図1 クラスターの配列による配位子保護金属クラスターの幾何構造・電子状態制御

2. ポイント

- クラウン構造をもつカチオン性[MtAu₈(PPh₃)₈]²⁺ (Mt = Pd, Pt) に対し、比較的小さいクラスターであるアニオン性の[Mi₆O₁₉]²⁻を用いることで、岩塩型構造のイオン結晶が合成できること、また、岩塩型構造になることで構造異性を誘起し、準安定構造であるバタフライ構造の[MtAu₈(PPh₃)₈]²⁺を合成することに成功しました。
- これまで合成に使われていたアニオン性のクラスター ([PMo₁₂O₄₀]³⁻、直径: 1.05 nm) よりも直径が短い[Mi₆O₁₉]²⁻ (約 0.8 nm) を用いることで、直径が約 1.7 nm の[MtAu₈(PPh₃)₈]²⁺の八面体間隙に入ることができるようになったため、クラスターが岩塩型構造の配列をとれるようになったことがわかりました。
- 従来、バタフライ構造の[MtAu₈(PPh₃)₈]²⁺はクラウン構造の[MtAu₈(PPh₃)₈]²⁺よりも不安定であること、さらに中心金属がMtの合金クラスターではクラウン構造からバタフライ構造への構造異性化の活性化エネルギーが高いため、バタフライ構造への構造異性化を引き起こすことは困難でしたが、岩塩型構造の配列をとることで活性化エネルギーを超えることができるようになっただけでなく、バタフライ構造を安定化することができました。

3. 研究の背景

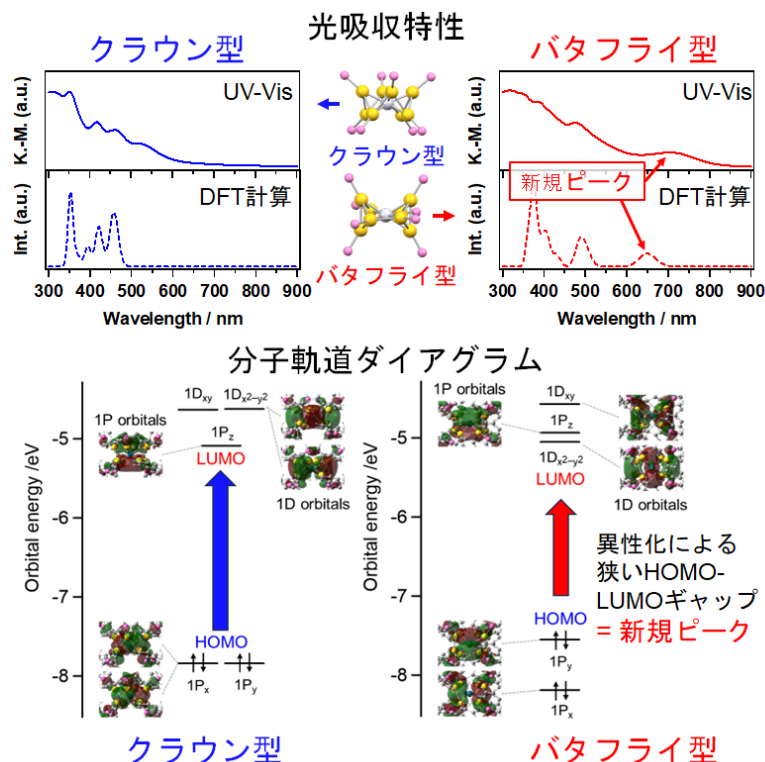
100原子以下で構成される金属クラスターは、サイズ、組成、幾何構造が1原子違うだけで光学特性や物性が劇的に変化することが知られているため、原子精度での合成が望まれています。これまで、金や銀といった貨幣金属を中心に、その表面の有機配位子で保護した金属クラスター（配位子保護金属クラスター^(※3)）の精密合成の研究が進められてきており、表面保護配位子の種類、合成時の還元速度、還元する金属の組成を制御することで数多くの配位子保護金属クラスターの合成が報告されています。配位子保護金属クラスターの幾何構造制御に関する研究も注目されており、配位子交換、加熱、電子線、分子衝突等によりその幾何構造を異性化できること、構造異性化により光学特性が変わることが報告されています。光学材料や触媒としてこれらクラスターを利用することを考えると、安定にかつ可逆的

に構造異性化を引き起こす金属クラスターが必要ですが、幾何構造を可逆的に異性化できる配位子保護金属クラスターの報告は限られており、新しいクラスターの開発が望まれています。

4. 研究の詳細

今回、我々は、可逆的に構造異性化を引き起こすことができる、ホスフィン保護金属クラスター $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ の中心金属が異種金属 Mt (Mt = Pd, Pt) に置換された $[\text{MtAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ クラスターに着目しました。クラウン構造の $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ は硝酸イオン ($[\text{NO}_3]^-$)、塩素イオン (Cl^-) とイオン結晶を作る際、バタフライ構造に異性化するとともに、光学特性が変化する (クラウン構造: 茶色、バタフライ構造: 緑色) ことが知られています。一方、 $[\text{MtAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ では硝酸イオン $[\text{NO}_3]^-$ や塩素イオン (Cl^-) を用いても構造異性化は起こらず、クラウン構造のイオン結晶のみを与えることが知られていました。これは以前の研究でクラウン構造に比べ、バタフライ構造の方がエネルギー的に不安定な構造であることに加えて、異種金属をドーピングすることで硬い Mt-Au 結合が形成し、構造異性化の活性化エネルギーが高くなることが要因であることを明らかにしていました。しかし、もし、構造異性化の活性化エネルギーを超えるエネルギーをクラスターに与え、かつ、準安定構造を安定化することができれば、バタフライ構造の $[\text{MtAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ を新たに合成できるのではないかと考え、本研究に着手しました。

これまでイオン結晶の作製に用いられていた硝酸イオン ($[\text{NO}_3]^-$) や塩素イオン (Cl^-) と $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ の間の大きさのアニオンである $[\text{Mi}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ (Mi = Mo, W) を用いて $[\text{MtAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ とイオン結晶 (MtAu8-Mi6 と略す) を作製したところ、クラウン構造の $[\text{MtAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ とは異なる光学特性をもつクラスターが合成できていることがわかりました。紫外可視吸収分光測定^(※4) から、クラウン構造のクラスター ($[\text{MtAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ と $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ とのイオン結晶、MtAu8-PMo12 と略す) よりも長波長側に光吸収を示すことがわかり、PdAu8-Mo6 のイオン結晶では約 700 nm に光吸収を示しました (図 2)。同様の結果が PtAu8-Mo6 でも観察されました。密度汎関数法 (DFT 法)^(※5) を用いてクラスターの安定構造や光学特性を調べたところ、 $[\text{MtAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ ではいずれの場合でも準安定構造としてバタフライ構造をとることができること、クラウン構造と比べバタフライ構造では HOMO^(※6)-LUMO^(※7) ギャップが狭まり、長波長側に新しい光吸収を示すことがわかりました (図 2)。



(図 2) PdAu₈-PMo₁₂ (クラウン型) と今回合成したPdAu₈-Mo₆ (バタフライ型) の光吸収特性と DFT法で計算された光吸収特性および分子軌道ダイアグラム

また、大型放射光施設SPring-8^(※8)のBL01B1におけるX線吸収微細構造^(※9)によりMtAu₈-Mo₆のAu原子およびMt原子 (Mt = Pd, Pt) 近傍構造を解析したところ、クラウン構造のMtAu₈ではAu-Au結合数が約2.0だったのに対して、MtAu₈-Mo₆ではいずれもAu-Auの平均配位数が約3.0となっていました。バタフライ構造のMtAu₈ではAu-Auの平均配位数が3.0であること、MtAu₈-Mo₆の光吸収特性がバタフライ構造のMtAu₈の電子状態から説明できることから、MtAu₈-Mo₆ではバタフライ構造のMtAu₈が合成できていることがわかりました。

MtAu₈-Mo₆では構造異性化を伴いながら結晶が形成するため、質の高い結晶を得ることはできませんでした。しかし、PdAu₈-Mo₆の単結晶X線構造解析の結果、[PdAu₈(PPh₃)₈]²⁺と[Mo₆O₁₉]²⁻は岩塩型構造に配列していること、粉末X線回折パターンからPtAu₈-Mo₆やMtAu₈-W₆でも同様の岩塩型構造にクラスターが配列していることがわかりました。[MtAu₈(PPh₃)₈]²⁺ (直径：約1.7 nm) が面心立方構造をとった時の八面体間隙のサイズ (0.66-0.74 nm) が[Mi₆O₁₉]²⁻のサイズ (直径：約0.80 nm) に近いことから岩塩型構造のイオン結晶が合成できたと考えています。バタフライ構造の場合、8つのPPh₃配位子は立方体の各頂点の方向にPPh₃配位子を向けるような構造をとりますが、岩塩型構造ではその方向に[Mi₆O₁₉]²⁻が配置されていることから、[Mi₆O₁₉]²⁻がクラウン構造からバタフライ構造への構造異性化を誘起するとともに、PPh₃に強く相互作用することで、準安定構造であるバタフライ構造の[MtAu₈(PPh₃)₈]²⁺を合成することができたと考えています。

最後に構造異性化の可逆性についても調べました。MtAu₈-Mo₆はDMSO^(※10)やDMF^(※11)溶媒に容易に再溶解し、安定なクラウン構造の[MtAu₈(PPh₃)₈]²⁺に戻ることから、[MtAu₈(PPh₃)₈]²⁺でも可逆的にクラウン構造とバタフライ構造を異性化できることを明らかにしました。

5. 研究の意義と波及効果

本研究ではクラスターの配列によってクラスター自身の幾何構造を制御することに成功しました。クラスターのサイズを考え、配列を狙って変えることでクラスターの幾何構造・物性を制御する本手法は、クラスターの構造異性化を引き起こすための新しい方法としてクラスター科学に貢献できたと考えています。

また、今回、新たに合成したバタフライ構造の $[\text{MtAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ はクラウン構造と比べて HOMO-LUMO 間のエネルギーが狭いことからクラウン構造とは異なる反応性を示すことが予想されます。クラウン構造の $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ は中心の Au 金属が露出しており、ヒドリド (H^-) や H_2 、 CO 分子等の小分子と反応して光学特性が変わることがすでに報告されています。今回の $\text{MtAu}_8\text{-Mo}_6$ は、 $[\text{MtAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ と $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ が岩塩型に配列しますが、クラスター間の大きな隙間や $[\text{MtAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ 表面のホスフィン配位子の柔軟性により、固体内部に分子が拡散できることが予想されます。実際、 H_2 等の分子が $[\text{MtAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ と反応して光学特性が変わるという結果を得ています。分子との反応は $[\text{MtAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ の電子状態や幾何構造に大きく影響を受けることから、今後は幾何構造を制御したクラスター複合材料によるガスセンサーや触媒等の機能性材料への応用が期待されます (図 3)。

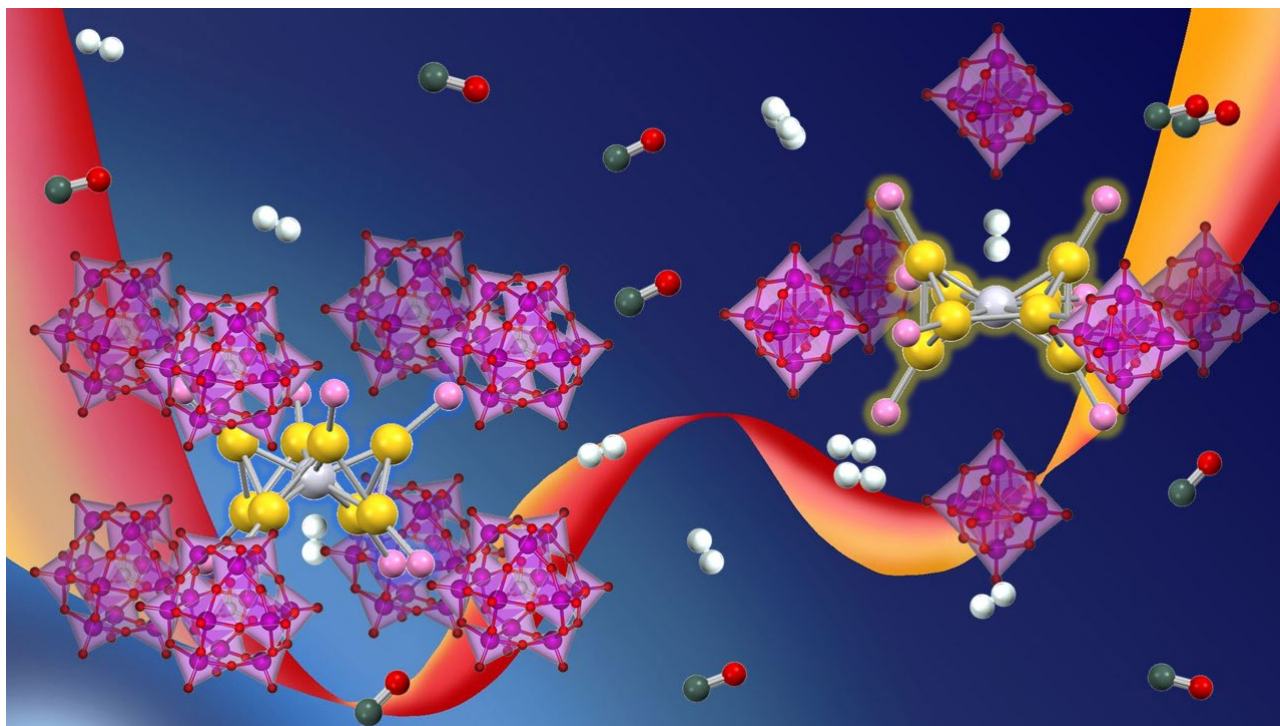


図 3 クラスター複合材料による機能性材料への応用

6. 論文情報

<タイトル>

“Counteranion-induced structural isomerization of phosphine-protected PdAu₈ and PtAu₈

clusters”

<著者名>

Yu Fujiki, Tomoki Matsuyama, Soichi Kikkawa, Jun Hirayama, Hikaru Takaya, Naoki Nakatani, Nobuhiro Yasuda, Kiyofumi Nitta, Yuichi Negishi, Seiji Yamazoe

<雑誌名>

Communications Chemistry

<DOI> [10.1038/s42004-023-00929-y](https://doi.org/10.1038/s42004-023-00929-y)

7. 用語説明

[1] 構造異性化

分子の組成は同じであるが、その構造が異なる構造に変化すること。

[2] 準安定構造

エネルギー的に最も安定ではないが、安定に存在できる構造のこと。

[3] 配位子保護金属クラスター

表面を有機配位子（有機分子）で保護した金属クラスターを指し、金属の原子数と有機配位子の数が原子レベルで均一な材料のこと。

[4] 紫外可視吸収分光測定

目的の物質が紫外線や可視光の光を吸収する際の吸収量を光の波長に対して調べることができる分光法。

[5] 密度汎関数法（DFT 法）

分子や固体の電子状態、安定構造などを調べるために広く利用されている計算方法の 1 つ。

[6] HOMO

最高被占軌道の略。分子中の電子が占有している軌道の中で、最もエネルギー準位が高い分子軌道のこと。分子の物性や反応性を理解する上で重要となる。

[7] LUMO

最低空軌道の略。分子中の電子によって占有されていない軌道の中で、最もエネルギー準位が低い分子軌道のこと。HOMO と LUMO のエネルギー差を HOMO-LUMO ギャップと呼び、電子励起によって吸収される光の波長を定性的に理解することができる。

[8] 大型放射光施設 SPring-8

兵庫県の播磨科学公園都市にある、世界最高性能の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、利用者支援等は高輝度光科学研究センター（JASRI）が行っている。SPring-8 の名前は Super Photon ring-8 GeV

(ギガ電子ボルト)に由来する。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、指向性が高く強力な電磁波のこと。SPring-8 では、この放射光を用いて、ナノテクノロジーやバイオテクノロジー、産業利用まで幅広い研究が行われている。

[9] X線吸収微細構造

目的の元素に適したエネルギーの X 線を照射することで物質中に含まれている目的の元素の電子状態や周辺に存在する原子の情報を得る分析手法。

[10] DMSO

ジメチルスルホキシドの略。

[11] DMF

N,N-ジメチルホルムアミドの略。

8. 問合せ先

(研究に関すること)

東京都立大学大学院 理学研究科 化学専攻 教授 山添 誠司

TEL : 042-677-2553 E-mail : yamazoe@tmu.ac.jp

(大学に関すること)

東京都公立大学法人

東京都立大学管理部 企画広報課 広報係

TEL : 042-677-1806 E-mail : info@jmj.tmu.ac.jp

帝京科学大学

入試・広報課 広報担当

TEL : 03-6910-3775 E-mail : koho@ntu.ac.jp

東京理科大学

経営企画部 広報課

TEL : 03-5228-8107 E-mail : koho@admin.tus.ac.jp

(SPring-8/SACLA に関すること)

公益財団法人 高輝度光科学研究センター

利用推進部 普及情報課

TEL : 0791-58-2785 E-mail : kouhou@spring8.or.jp