

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22168

研究課題名(和文) 金属マジックサイズクラスター群への固体高分解能NMRの導入

研究課題名(英文) Introducing high-resolution solid-state NMR to analysis for magic-sized clusters consist of metallic elements

研究代表者

野田 泰斗 (Noda, Yasuto)

京都大学・理学研究科・助教

研究者番号：00631384

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：金属元素マジックサイズクラスターの分析の新しい目として、金属元素マジックサイズクラスター群に高分解能NMRを導入することを目的に研究を行った。 $[\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}] - [\text{PPh}_4]^+$ をモデルサンプルとして $^{109}\text{Ag}$  NMRを測定した。固体高分解能NMRとDFT計算と組み合わせることにより信号を帰属することに成功した。さらに10 kHz程度の遅い運動性を有していることを発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義  
物質の性質や機能を決定する構造を知ることは基本的なことであるが、単結晶が得られない場合は構造情報を得ることが難しい。本研究では分光法の一つである固体NMRが数値計算と組み合わせることでマジックサイズクラスターの構造を絞り込めることを実証した。さらに期せずしてマジックサイズクラスターが遅い運動性を有している可能性を示唆するデータを得た。

研究成果の概要(英文)：We have studied the possibility of solid-state NMR as a new tool for structure analysis of magic-sized coinage clusters. By using  $[\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}] - [\text{PPh}_4]^+$  as a model sample,  $^{109}\text{Ag}$  NMR signals were measured. The signals were assigned by combining solid-state NMR and DFT calculation. Moreover, we found that the cluster has a slow motion, which may effect on the catalytic and optic properties.

研究分野：無機物性化学

キーワード：金属元素マジックサイズクラスター 固体高分解能NMR 構造解析 電子状態  $^{109}\text{Ag}$  NMR 構造ゆらぎ

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

属元素クラスターを適切な配位子で保護することにより、構成原子数が精密に揃ったクラスター(マジックサイズクラスター)が溶液中に大量合成できるようになった。バルクとは全く異なる原子配置と電子構造を持ち、特異な安定性や触媒・光学特性などを有することが実験的・理論的研究により明らかにされつつある。近年、配位子交換や合金化したクラスターが合成され始め、サイト毎に電子状態が変わることが理論的に提示されている。しかし、実験的にクラスターの電子状態の情報をサイト毎に得ることは極めて困難である。固体高分解能核磁気共鳴(NMR)は非晶質固体試料でも局所構造を原子レベルで観測できる強力な手法である。金属状態の物質では信号が幅広化してしまうが、金属元素マジックサイズクラスターの多くは電子状態が金属的ではない。そのため、金属元素クラスターの高分解能核磁気共鳴はサイト毎に情報を引き出せる可能性が高い。そこで本研究では、分析の新しい目として、金属元素マジックサイズクラスター群に高分解能 NMR を導入することを目的とする。信号の出現位置も緩和時間も不明なため、まず最も構造の対称性が高く信号が単純であろう  $\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}$  の  $^{109}\text{Ag}$  NMR 信号の探索を行う。検知した信号を足がかりにして、構成原子数や形状、更には組成・配位子を系統的に変えてクラスターの NMR を測定し信号の帰属を行う。得られた NMR 信号と物性・機能との相関を量子化学計算により検証し、固体高分解能 NMR がサイト毎に電子状態の情報を得られることを実証していく。マジックサイズクラスターは触媒や助触媒、光機能性材料として期待されており、サイト毎の電子状態の情報を提供できる本研究は材料の機能発現機構の解明や新物質の設計に大きく寄与できると考えている。

### 2. 研究の目的

分析の新しい目として、金属元素マジックサイズクラスター群に高分解能 NMR を導入することを目的とする。

### 3. 研究の方法

目的を達成するために、まず  $[\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}]^-$  (Ph = phenyl 基、Me = methyl 基) は Ag 原子 25 個と有機配位子からなる比較的単純な構造の貨幣金属ナノクラスターで実証を目指す。 $[\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}]^-$  に対して  $[\text{PPh}_4]^+$  がカウンターイオンとなっている物質は単結晶が合成され、XRD によって原子座標がすでに判明している。25 個の Ag 原子は 3 種類のサイトに分類することができる(図 1)。12 個の Ag 原子については、正二十面体の頂点をなす位置に存在する。この Ag サイトを本論文では頂点サイト(図 1 緑)と呼ぶ。頂点サイトを形成する正二十面体の中心に 1 個の Ag 原子が存在する。この Ag サイトを本論文では中心サイト(図 1 黒)と呼ぶ。さらに頂点サイトを取り囲むように配位している 6 個の  $\text{Ag}_2(\text{SPhMe}_2)_3$  に含まれる 12 個の Ag のサイトをリガンドサイト(図 1 赤)と呼ぶ。

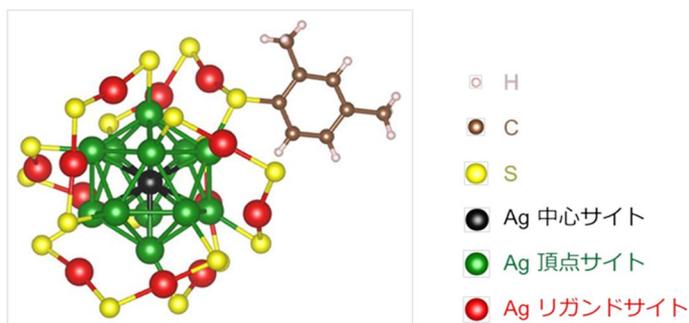


図 1  $[\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}]^-$  の模式図 (有機配位子は見やすくするために 1 つだけ図示)。

#### (1) 合成

簡単に紹介する(詳細は既報[1]を参照)。 $[\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}]^-[\text{PPh}_4]^+$  サンプルは、硝酸銀と 2, 4-ジメチルベンゼンチオール(HSPhMe<sub>2</sub>)から前駆体である Ag チオレート高分子を合成し、氷冷した  $\text{NaBH}_4$  を加えて攪拌することにより得られた。得られた固体を洗浄し分取することで  $[\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}]^-[\text{PPh}_4]^+$  を得た。前駆体固体は硝酸銀と HSPhMe<sub>2</sub> を混合し、遠心分離後に純水とメタノール水溶液で洗浄し、乾燥させることにより得られた。

#### (2) 固体高分解能 NMR

$[\text{Ag}_{25}(\text{SPhMe}_2)_{18}]^-[\text{PPh}_4]^+$  と前駆体の  $^{109}\text{Ag}$  MAS NMR を 14.1 T の磁場中で 4 mm 二重共鳴プローブを用いて自作の分光計により測定した。交差分極(Cross-Polarization; CP)で信号を増幅した後、Hahn-echoにより信号を得た。また、縦緩和時間( $T_1$ )と回転座標系における宛緩和時間( $T_1$ )緩和時間も測定した。試料温度はガスチラーと VT スタックを組み合わせ、メタノールの  $^1\text{H}$  信号で温度校正をした後に -50 から室温まで変えた。 $^{109}\text{Ag}$  の化学シフトは  $\text{AgSO}_3\text{CH}_3$  の  $^{109}\text{Ag}$  シグナル(87.2 ppm)を二次参照として用いた。

### (3) 密度汎関数法

京都大学化学研究所のスーパーコンピュータシステム上で Gaussian 16 と CASTEP を用いて、それぞれ基底関数が分子軌道の場合と平面波の場合で化学シフト計算を行った。両者とも、まずは<sup>109</sup>Ag 固体 NMR 結果が知られている銀化合物で構造最適化を行ってから計算を行い、計算結果と実験値を比較することで計算の妥当性を評価した。次に標的物質である [Ag<sub>25</sub>(SPhMe<sub>2</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>[PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup> でも構造最適化と化学シフト計算を行った。Gaussian16 では構造最適化、化学シフト計算のいずれも Ag 原子の基底は modified-LANL2DZ、周期表の第 2 周期までの原子の基底には 6-21G、第 3 周期の原子の基底には 6-21G\*、汎関数として CAM-B3LYP を用いた。CASTEP では GIPAW (Gauge-including projector augmented-wave) 法により GGA /PBE レベルで計算した。検討の結果カットオフエネルギーを 517 eV にし、構造最適化は柔らかい保護分子部分と硬い Ag<sub>13</sub> 量体部分に分けて行った。

## 4. 研究成果

### (1) 信号の観測と帰属

室温では劣化すると考えられたため低温にして <sup>109</sup>Ag NMR 測定を行った。図 2 に 245 K 試料回転速度を変えて測定した [Ag<sub>25</sub>(SPhMe<sub>2</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>[PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup> の {<sup>1</sup>H-}<sup>109</sup>Ag CP/MAS NMR スペクトルを示す。MAS 速度を変化させても 1070 ppm 付近のピークは動かないことから、1070 ppm 付近に等方化学シフトを持つ Ag サイトが存在することが分かった。また、MAS 速度 5 kHz のスペクトルでは 1000 ppm ほどに亘ってピークが観測されたことから、1000 ppm 程度の化学シフト異方性があることが分かった。MAS 速度を上げるとシグナル強度が低下したことから、MAS 速度を上げたことで MAS とリガンドの運動との干渉が起きたと考えられる。

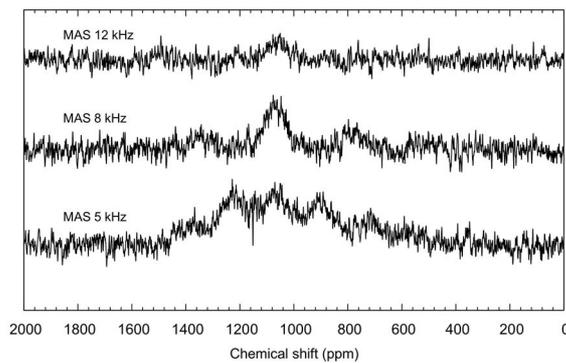


図 2 試料回転数を変えて測定した [Ag<sub>25</sub>(SPhMe<sub>2</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>[PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup> の {<sup>1</sup>H-}<sup>109</sup>Ag CP/MAS NMR スペクトル。上から試料回転数 12 kHz, 8 kHz, 5 kHz で、試料温度は 245 K である。

そこでサンプルの劣化の恐れがあるものの室温で測定を行った (図 3)。室温では分解能が上がったスペクトル得られ、新たに 1114 ppm に弱い信号が現れた。信号を帰属するため前駆体の信号を測定すると、1070 ppm に信号を現した。今回の実験ではリガンドサイトのプロトンから <sup>109</sup>Ag に空間を通して磁化を移動させて信号を増強する CP 法を用いているため、リガンドから遠い中心サイトは観測することができない。そのため、観測しているのはリガンドサイトと頂点サイトであると考えられる。リガンドサイトの銀の構造は前駆体の銀の構造とあまり変わらないはずであるので、1070 ppm の信号がリガンドサイトの銀であり、1114 ppm のサイトが頂点サイトである可能性が高い。これらの仮説を検証するために DFT 計算を行った。

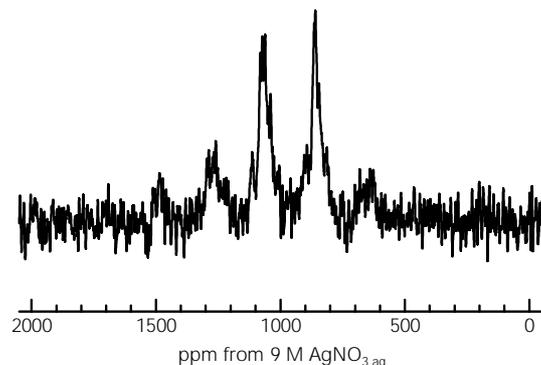


図 3 室温で測定した [Ag<sub>25</sub>(SPhMe<sub>2</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>[PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup> の {<sup>1</sup>H-}<sup>109</sup>Ag CP/MAS NMR スペクトル。

Gaussian と CASTEP で DFT 計算を行ったが、Gaussian では銀の錯体の <sup>109</sup>Ag 化学シフトの計算値と実測値があまり一致せず、計算結果に疑問が残った。一方 CASTEP での計算では良い一致を見た。そのため [Ag<sub>25</sub>(SPhMe<sub>2</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>[PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup> の <sup>109</sup>Ag 化学シフト計算は CASTEP により得られた結果のみを記す。銀のサイトは 25 個あるが、化学シフト計算の結果はリガンドサイトと頂点サイトと中心サイトに大きく 3 つに分かれ、それぞれ中央値は 1100 ppm、1237 ppm、1116 ppm となった。化学シフトの絶対的な値は実験値から多少ずれているが、リガンドサイトの方が頂点サイトよりも化学シフトが大きくなる傾向は実験と一致している。また、サイト数からすれば信号強度は 1:1 になるはずであるが、今回は CP を用いているためプロトンからの距離と運動性により信号強度が大きく異なることが知られている。そのため、信号強度は今回の測定においては信頼性が

ない。

#### 4-2 特異な構造ゆらぎの発見

[Ag<sub>25</sub>(SPhMe<sub>2</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>[PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup>の 109Ag CP/MAS NMR では信号強度と分解能が MAS 速度で変化した (図 2)。これは分子の運動が試料回転速度と干渉していることを示している。本研究では期せずして MAS 速度程度の遅い運動が [Ag<sub>25</sub>(SPhMe<sub>2</sub>)<sub>18</sub>]<sup>-</sup>[PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup> で存在することを発見した。構成する原子数が数個～数十個であるクラスターは少数多体系であり、大きな構造ゆらぎが存在することが指摘されている。今回発見した遅い運動は少数多体系に特有の大きな構造ゆらぎの可能性はある。

以上のように、本研究では金属クラスターの新しい分析の目として固体高分解能 NMR の導入を試み、DFT 計算を組み合わせることでサイトの帰属ができることを示した。更に、新たな動的な構造がある可能性を示唆するデータを得ることができた。動的な性質はタンパク質や触媒、光機能に影響を与える。静的な構造のみならず構造ゆらぎという動的な構造を調べることは応用上重要であると思われる。固体高分解能 NMR は静的構造も動的構造も調べることができるため、金属クラスターの機能発現機構について探る有効なツールになると期待される。

#### < 引用文献 >

[1] C. P. Joshi, et al., J. Am. Chem. Soc., 137 (2015) 11578–11581.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 野田泰斗, 栗原拓也, 竹腰清乃理
2. 発表標題 CdSe及びAgマジックサイズクラスターの固体NMRによる研究
3. 学会等名 第58回NMR討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木下誠志, 室和希, 藏重亘, 川脇徳久, 根岸雄一, 野田泰斗, 竹腰清乃理
2. 発表標題 Ag マジックサイズクラスターの <sup>109</sup> Ag CP/MAS NMR シグナルの帰属
3. 学会等名 第58回NMR討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	根岸 雄一  (Negishi Yuichi)  (20332182)	東京理科大学・理学部第一部応用化学科・教授    (32660)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------