

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02698

研究課題名(和文) 金属 金属結合を介した金属クラスター集積構造体の形成原理の解明と機能創出

研究課題名(英文) Elucidation of synthesis mechanism and functions of metal-cluster connected structures

研究代表者

根岸 雄一 (Yuichi, Negishi)

東京理科大学・理学部第一部応用化学学科・教授

研究者番号：20332182

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、チオラート(SR)保護Au₄Pt₂合金クラスター([Au₄Pt₂(SR)₈]0)について、次の4つを明らかにした；1) Au₄Pt₂合金クラスターは、Au-Au結合を介した一次元(1D)連結構造体の構成単位となり得る金属クラスターである。2) いずれのAu₄Pt₂合金クラスターも類似した幾何構造を有しているが、クラスター内での配位子間相互作用は官能基構造に依存して異なっており、このことも関係して、配位子の広がり方も官能基構造に依存して異なっている。3) 配位子の広がり方の違いに起因して、クラスター間での配位子間相互作用が変化し、それにより、1D連結構造の形成有無や連結構造が変化する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属クラスターは、その電気伝導性や磁気特性を活かしたデバイスとしての応用が期待されている。しかしながら、金属クラスターをデバイスへと応用するためには、金属クラスターをある程度の大きさまで連結させる必要がある。本研究では、配位子保護金属クラスターからなる1次元連結構造体の形成においては、クラスター内の配位子間相互作用を制御することが非常に重要であるという概念を生み出した。本研究にて得られた知見により、今後は、配位子保護金属クラスターよりなる集積構造体の制御、さらに、その特質を活かした材料創製が飛躍的に加速すると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this research, we found the following four points about thiolate (SR)-protected gold-platinum alloy (Au₄Pt₂) clusters ([Au₄Pt₂(SR)₈]0); 1) [Au₄Pt₂(SR)₈]0 is a metal cluster that can be used as a building block to form one-dimensional (1D) connected structures (1D-CS) via inter-cluster Au-Au bonds (aurophilic bond); 2) Although all [Au₄Pt₂(SR)₈]0 clusters have similar structures, the intra-cluster ligand interactions vary depending on the ligand structure. As a result, the distribution of the ligands in [Au₄Pt₂(SR)₈]0 changes depending on the ligand structure; 3) The differences in the distributions of the ligands influence the inter-cluster ligand interactions, which in turn affects the formation of 1D-CS and changes the connected structure; and 4) The formation of 1D-CS decreases the band gap of the clusters. These results demonstrate that we need to design intra-cluster ligand interactions to produce 1D-CS with desired connecting structures.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：金属クラスター 連結構造体 応用

1. 研究開始当初の背景

数個から数十個の金属原子が凝集した極微細な金属クラスターは、対応するバルク金属とは異なる物性や機能を示す。また、それらの物性や機能は金属クラスターの構成原子数および化学組成に依存して変化する。このような特性をもつ金属クラスターは、機能性ナノ材料の構成単位として、基礎から応用に跨がる幅広い分野で大きな注目を集めている。

近年では、チオラート(SR)やセレノレートなどを配位子に用いて、金(Au)、銀、白金(Pt)などからなる金属クラスター、さらにはそれらを含む合金クラスターを原子精度で合成することが可能となっている。また、それらの金属クラスターを化学センサー、光増感、触媒、太陽電池などの分野に応用する研究も盛んに行われている。これらの応用では、金属クラスターを溶液中もしくは担体上に分散させて使用するため、クラスターの配列制御を特に必要としない(図1A, B)。

金属クラスターはさらに、その電気伝導性や磁気特性を活かしたデバイスとしての応用も期待されている。しかしながら、金属クラスターよりサイズが数桁大きい物質がデバイスとして用いられるのが現状であるため、こうした状況下で金属クラスターをデバイスへと応用するためには、金属クラスターをある程度の大きさまで連結させる必要がある(図1C)。

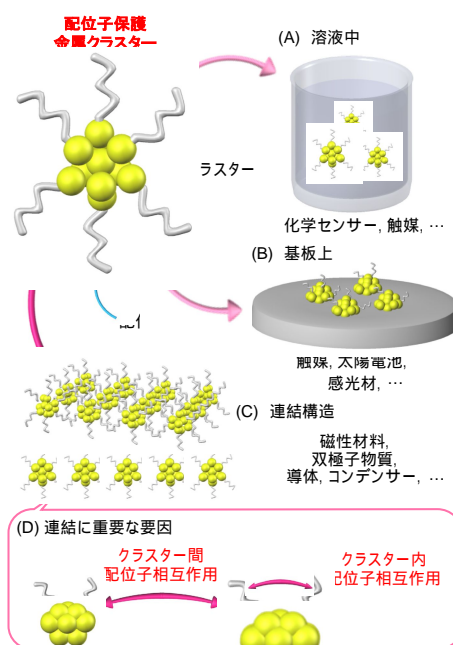


図1. 配位子保護金属クラスターの状態とその応用の可能性。(A) 溶液中での分散、(B) 基板上での担持、および(C) 連結構造の形成。(D) 連結における重要な要因。

2. 研究の目的

金属クラスターからなる連結構造を形成し、さらにその幾何構造を制御するためには、隣接するクラスター間での配位子間相互作用を制御する必要があると考えられる。また、クラスター間での配位子間相互作用は、個々のクラスター内における配位子の広がり方にも依存することから、望みの連結構造を創製するためには、まずはクラスター内の配位子間相互作用を制御する必要があると予想される(図1D)。本研究では、配位子保護金属クラスターについて、1) そうした「金属-金属結合を介した」集積構造形成のための基本原理の解明、2) 集積により創出される物性・機能の解明、及び3) 目的の機能を有する集積構造体創製に向けた設計指針の確立を目的としている。これらを実現するため、 $[\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_8]^0$ を対象に、配位子構造と連結構造の相関、及び連結構造体の物性と機能を明らかにする。

3. 研究の方法

$[\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_8]^0$ の配位子には、図2に示す6種のチオラートを用いた。これらのチオラート間では、官能基構造が大きく異なっており、得られるクラスター内では、配位子間相互作用に違いが生じることが期待される。得られた $[\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_8]^0$ (a-f; SR = (a) 2-プロパンチオラート、(b) 2,4,6-トリメチルベンゼンチオラート、(c) 4-tert-ブチルベンゼンチオラート、(d) 4-クロロベンゼンメタンチオラート、(e) 2-フェニルエタンチオラート、および(f) 1-プロパンチオラート)の幾何構造を単結晶X線回折により調べた。

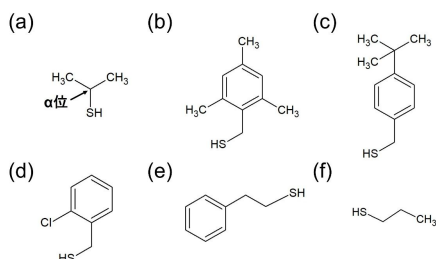


図2. 研究に用いたチオラートの構造。(a) 2-プロパンチオラート、(b) 2,4,6-トリメチルベンゼンチオラート、(c) 4-tert-ブチルベンゼンチオラート、(d) 4-クロロベンゼンメタンチオラート、(e) 2-フェニルエタンチオラート、および(f) 1-プロパンチオラート。

4. 研究成果

図3にa-eそれぞれの幾何構造を示す。これらの $[\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_8]^0$ において、クラスター内での隣接Au-Au間距離は、3.16-3.39 Å程度であった。これらの距離は、バルクAuのAu-Au間距離(2.88 Å)よりは長いものの、ファンデルワールス半径から見積もられる非結合距離(3.80 Å)よりは短い。このことは、 $[\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_8]^0$ は、そのクラスター内にAu-Au間での相互作用、

すなわち化学結合が存在することを示している。同様に, Au-Pt 間の平均距離 (3.23–3.48 Å 程度) も, Au 原子および Pt 原子の共有結合半径から見積もられる Au-Pt 間距離 (2.72 Å) よりは長いものの, ファンデルワールス半径から見積もられる非結合距離 (4.15 Å) よりは短い。このことは, $[\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_8]^0$ 内では, Au-Pt 原子間においても, 相互作用, すなわち化学結合が存在することを示している。

こうして得られた $[\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_8]^0$ において, **a**, **b**, および **e** では, 配位子が比較的等方的に広がっている (図 3(a, b, e))。したがって, これらのクラスター内では, 配位子間相互作用は殆ど生じていないと解釈される。一方, **c** と **d** においては, 配位子は金属コアの上下で比較的小コンパクトに纏まった状態で異方的に広がっている (図 3(c, d))。これらのクラスター内では, 金属コア近傍で配位子のフェニル基 (Ph) 同士が引き寄せられているため, このような配位子群を形成していると解釈される。これらの結果は, $[\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_8]^0$ においては, 配位子官能基に依存して, クラスター内の配位子間相互作用が異なること, それにより, 配位子の広がり方が異なることを示している。

図 4A には, 隣接する $[\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_8]^0$ 同士の間隔を示す。a–c については, 隣接するクラスター間の Au–Au 距離がそれぞれ, 5.94, 10.20, および 9.69 Å と見積もられた (図 4B)。これらについては, クラスター間に Au–Au 結合が存在するとは見なせない。一方, **d** と **e** については, 隣接する $[\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_8]^0$ 間の Au–Au 距離がそれぞれ, 3.08, 2.88, および 2.96 Å であり, これらの距離は, ファンデルワールス半径から見積もられる非結合距離 (3.80 Å) より短く, バルク Au の Au–Au 間の距離 (2.88 Å) と近い値である。このことから, **d** と **e** については, Au–Au 結合を介した 1D 連結構造が形成されたと判断される。

このように, $[\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_8]^0$ では, 配位子官能基構造に依存して, 1D 連結構造形成の有無に違いが生じる。1D 連結構造の詳細な解析により, 連結の仕方も配位子官能基構造に依存して異なっていることが明らかとなった。例えば, **d** と **e** では, どちらも隣接するクラスター間

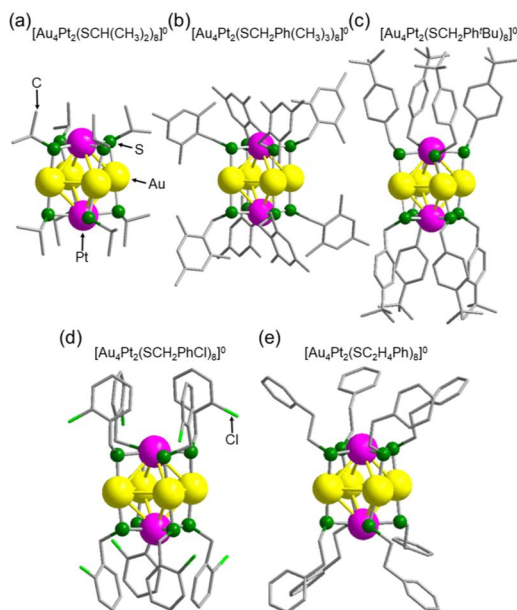


図 3. $[\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_8]^0$ (a–e) の幾何構造。

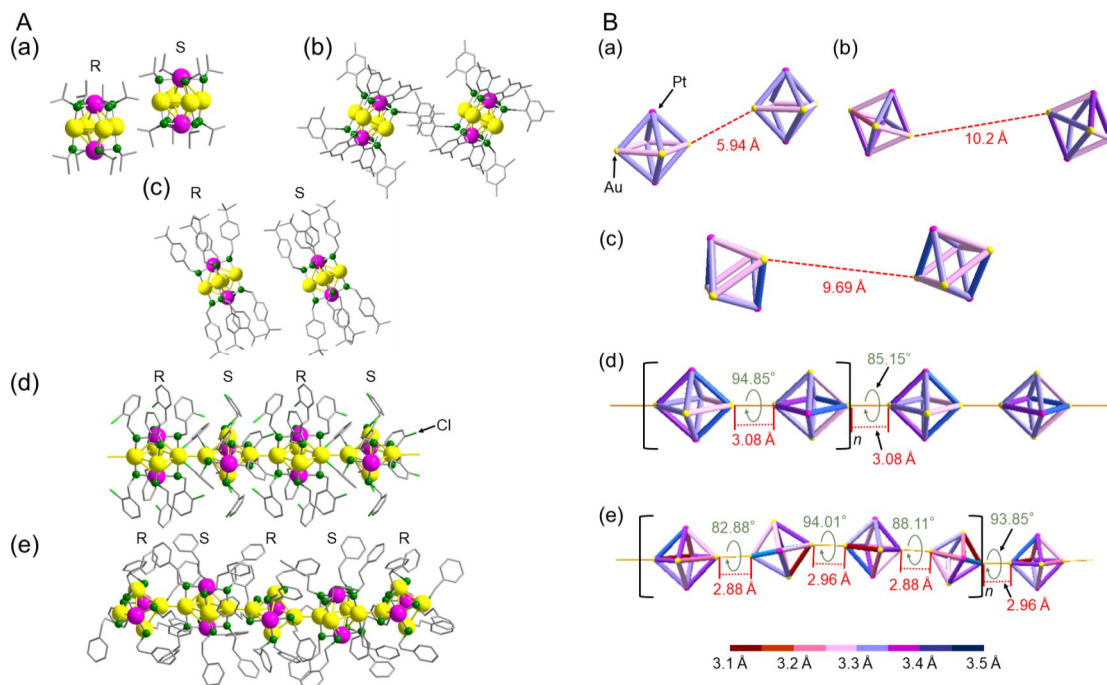


図 4. 隣接する $[\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_8]^0$ 間関係。(A) 全体構造, および (B) Au_4Pt_2 コアの構造。SR = (a) 2-プロパンチオラート, (b) 2,4,6-トリメチルベンゼンチオラート, (c) 4-tert-ブチルベンゼンチオラート, (d) 4-クロロベンゼンメタンチオラート, (e) 2-フェニルエタンチオラート, および (f) 1-プロパンチオラート。

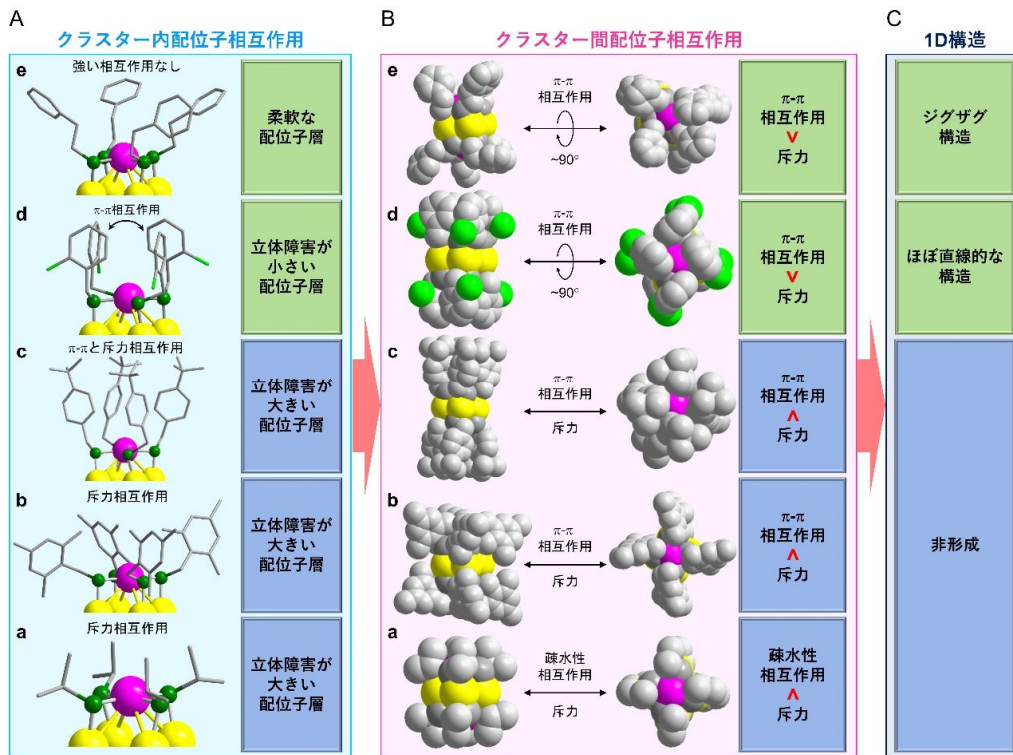


図 5. (A) クラスタ内相互作用, (B) クラスタ間相互作用, および (C) 1D 構造の形成の有無の相関.

での立体反発を避けるため, $[\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_8]^0$ が 90° 近い回転角で連結している (図 4B). しかしながら, クラスタ間距離と連結の回転角については, d と e の間に若干の差が生じている (図 4B). 前述の通り, e ではクラスタ内に強い配位子間相互作用が存在しない (図 3(e)). また, e の配位子では, d の配位子よりも, 硫黄 (S) 原子と Ph 基の間の炭素鎖が長くなっている (図 2(d, e)). これらの理由により, e では, d と比べて, 配位子の伸長方向と金属コアの幾何構造に柔軟性が生じ, 連結構造内での Au-Au 結合が短くなったと解釈される.

こうした解釈に基づくと, 90° に近い回転角で連結した 1D 連結構造を形成するためには, 隣接するクラスタ間に適度な相互作用が生じる配位子を用いる必要があると判断される. d と e の配位子は Ph 基を含むため, クラスタ間に π - π 相互作用が誘起される. Ph 基が含まれることにより生じる立体反発の増加は, 90° に近い回転角での連結によって回避される. これらのことから, d と e の配位子は, 90° に近い回転角で連結した 1D 連結構造形成に適切な配位子と判断される (図 5). こうした d と e の配位子と対照的なのが, a の配位子である. この配位子は, Ph 基を有していないため, クラスタ間に強い相互作用を誘起できない. また, a の配位子は長くはないが, α 位に第二級炭素 (C) を有しているため, クラスタ間に立体障害が生じやすい (図 2(a)). これらの理由により, a では 1D 連結構造が形成されなかったと判断される (図 5).

こうした配位子官能基と幾何構造の相関において興味深いのは, b-d の関係である. これらの配位子は, いずれもフェニルメタンチオラート (SCH_2Ph) 構造を骨格に含んでいる (図 3). それにも拘わらず, d は連結構造を形成したのに対して, b と c は, 連結構造を形成しなかった (図 4). これらの違いには, Ph 基に結合した官能基に伴う, クラスタ内での配位子間相互作用が大きく関与していると推測される. b の Ph 基には, 3 つのメチル基 (CH_3) が結合しているため, クラスタ内で Ph 基同士が近づくことができず, 配位子は等方的に広がっている (図 3). こうした幾何構造では, クラスタ間に大きな立体反発が生じるため, b は連結構造を形成しなかったと解釈される (図 5). 一方, c と d については, クラスタ内に π - π 相互作用による Ph 基の集積が生じており, これにより, どちらも Au_4 平面上下で配位子が比較的コンパクトに纏まっている (図 3(c, d)). しかしながら, 両者の幾何構造を細かく見てみると, c では, tert-ブチル基同士の立体反発により, Ph 基集積体が若干広がっているのに対し (図 3(c)), d では, Cl を外側に向けることで, Ph 基同士の距離が近くなっている. このことが要因となり, c は d とは異なり, 連結構造を形成しなかったと考察される (図 5).

このように, 1D 連結構造の形成の有無およびその幾何構造は, 隣接するクラスタ間における配位子同士の引力と立体反発のバランスにより支配される (図 5). また, こうしたクラスタ間相互作用に影響を与える配位子の広がり方は, クラスタ内の配位子間相互作用 (図 5) と大きく関係している. これらの結果は, 望みの連結構造を有する 1D 連結構造を創製するためには, クラスタ間相互作用とクラスタ内相互作用の両方を考慮に入れて, 配位子を設計する必要があることを示している.

また, これらの相互作用は, 金属コアの幾何構造とも大きく関係しているであろう. したがって,

異なる金属コア構造のクラスターを連結させるためには、今回の研究とは異なる設計指針に基づいた配位子を設計する必要がある。実際、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^0$ においては、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^0$ は1D連結構造を形成しない²⁾。 $[\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_8]^0$ と比べて、 $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^0$ は金属コア骨格が大きく、配位子の伸長方向に自由度が少ない。このため、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^0$ 間では、90°の回転角でも立体反発を回避できないため、 $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^0$ は1D連結構造を形成しないものと解釈される。

以上のように、本研究により、精密金属クラスターの連結について以下の事実が実証された。

1) 1D連結構造形成の有無および得られる連結構造は、隣接するクラスター間での引力と立体反発のバランスにより支配される。

2) 隣接するクラスター間の相互作用は、クラスター内の配位子間相互作用に依存する。

これらの知見は、望みの幾何構造および機能を有する金属クラスター連結構造を創製する上での明確な設計指針に繋がると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 T. Matsuyama, J. Hirayama, Y. Fujiki, S. Kikkawa, W. Kurashige, H. Asakura, N. Kawamura, Y. Negishi, N. Nakatani, K. Hatada, F. Ota, S. Yamazoe	4. 巻 125
2. 論文標題 Effect of Ligand on the Electronic State of Gold in Ligand-Protected Gold Clusters Elucidated by X-ray Absorption Spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C.	6. 最初と最後の頁 3143-3149
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c09369	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 S. Hossain, S. Miyajima, T. Iwasa, R. Kaneko, T. Sekine, A. Ikeda, T. Kawawaki, T. Taketsugu, Y. Negishi	4. 巻 155
2. 論文標題 [Ag ₂₃ Pd ₂ (PPh ₃) ₁₀ C ₁₇]0: A New Family of Synthesizable Bi-icosahedral Superatomic Molecules	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 24302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0057005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 K. Sun, C. Wang, Y. Dong, P. Guo, P. Cheng, Y. Fu, D. Liu, D. He, S. Das, Y. Negishi	4. 巻 14
2. 論文標題 Ion-Selective Covalent Organic Framework Membrane as a Catalytic Polysulfide Trap to Arrest Redox Shuttle Effect in Lithium-Sulfur Batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Appl. Mater. Interfaces	6. 最初と最後の頁 4079-4090
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.1c20398	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Matsuyama Tomoki, Hirayama Jun, Fujiki Yu, Kikkawa Soichi, Kurashige Wataru, Asakura Hiroyuki, Kawamura Naomi, Negishi Yuichi, Nakatani Naoki, Hatada Keisuke, Ota Fukiko, Yamazoe Seiji	4. 巻 125
2. 論文標題 Effect of Ligand on the Electronic State of Gold in Ligand-Protected Gold Clusters Elucidated by X-ray Absorption Spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 3143 ~ 3149
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c09369	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hossain Sakiat, Miyajima Sayuri, Iwasa Takeshi, Kaneko Ryo, Sekine Taishu, Ikeda Ayaka, Kawawaki Tokuhisa, Taketsugu Tetsuya, Negishi Yuichi	4. 巻 155
2. 論文標題 [Ag23Pd2(PPh3)10Cl7]0: A new family of synthesizable bi-icosahedral superatomic molecules	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 024302 ~ 024302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0057005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sun Kai, Wang Chen, Dong Yan, Guo Pengqian, Cheng Pu, Fu Yujun, Liu Dequan, He Deyan, Das Saikat, Negishi Yuichi	4. 巻 14
2. 論文標題 Ion-Selective Covalent Organic Framework Membranes as a Catalytic Polysulfide Trap to Arrest the Redox Shuttle Effect in Lithium-Sulfur Batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 4079 ~ 4090
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.1c20398	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 矢崎大地 川地正将 川脇徳久 加藤康作 山方啓 吉川聡一 山添誠司 根岸雄一
2. 発表標題 Ptナノクラスター助触媒担持によるg-C3N4光触媒の高活性化
3. 学会等名 ナノ学会第19回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢崎大地 川地正将 川脇徳久 山添誠司 根岸雄一
2. 発表標題 金属ナノクラスター助触媒による可視光応答水素生成光触媒の高活性化とそのメカニズム解明
3. 学会等名 第10回 JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三富優介 川脇徳久 吉川聡一 山添誠司 根岸雄一
2. 発表標題 サイズ制御された白金クラスターの燃料電池カソード電極触媒への応用
3. 学会等名 第12回 触媒科学研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢崎大地 川地正将 平山大祐 川脇徳久 加藤康作 山方啓 吉川聡一 山添誠司 根岸雄一
2. 発表標題 極微細なPtクラスター助触媒による水分解光触媒の高活性化とそのメカニズム解明
3. 学会等名 第15回 分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 矢崎大地 川地正将 平山大祐 川脇徳久 加藤康作 山方啓 吉川聡一 山添誠司 根岸雄一
2. 発表標題 Ptナノクラスター助触媒担持による高活性な水分解光触媒の創製
3. 学会等名 第72回 コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川地正将 矢崎大地 平山大祐 川脇徳久 加藤康作 山方啓 吉川聡一 山添誠司 根岸雄一
2. 発表標題 サイズ制御されたPtナノクラスター助触媒担持によるg-C ₃ N ₄ 水分解光触媒の高活性化
3. 学会等名 第128回 触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀田佑介 石見麻衣 Sakiat Hossain 川脇徳久 Pei Zhao 江原正博 根岸雄一
2. 発表標題 共保護銀ナノクラスターの幾何・電子構造における保護配位子依存性の解明
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮嶋小百合 金子凌 HOSSAIN S. 川脇徳久 岩佐豪 武次徹也 根岸雄一
2. 発表標題 超原子分子とみなせる新規合金クラスター連結体の合成
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金子凌 宮嶋小百合 岩佐豪 Sakiat Hossain 川脇徳久 根岸雄一
2. 発表標題 チオラート保護25量体合金クラスターの銅置換制御
3. 学会等名 第31回 日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石見麻衣 堀田佑介 Sakiat Hossain 川脇徳久 Pei Zhao 江原正博 根岸雄一
2. 発表標題 内包アニオンが銀ナノクラスターの幾何構造に及ぼす影響：単結晶X線構造解析と理論計算による解析
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 矢崎大地 川地正将 川脇徳久 加藤康作 山方啓 吉川聡一 山添誠司 根岸雄一
2. 発表標題 Ptナノクラスター助触媒担持によるg-C3N4光触媒の高活性化
3. 学会等名 ナノ学会第19回大会
4. 発表年 2021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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------