

# 精密金属クラスターを構成単位とした 連結構造体

東京理科大学 理学部第一部 応用化学科 教授 ね ぎ し ゆ う い ち  
根岸 雄一

## 1. 金属クラスター

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】。

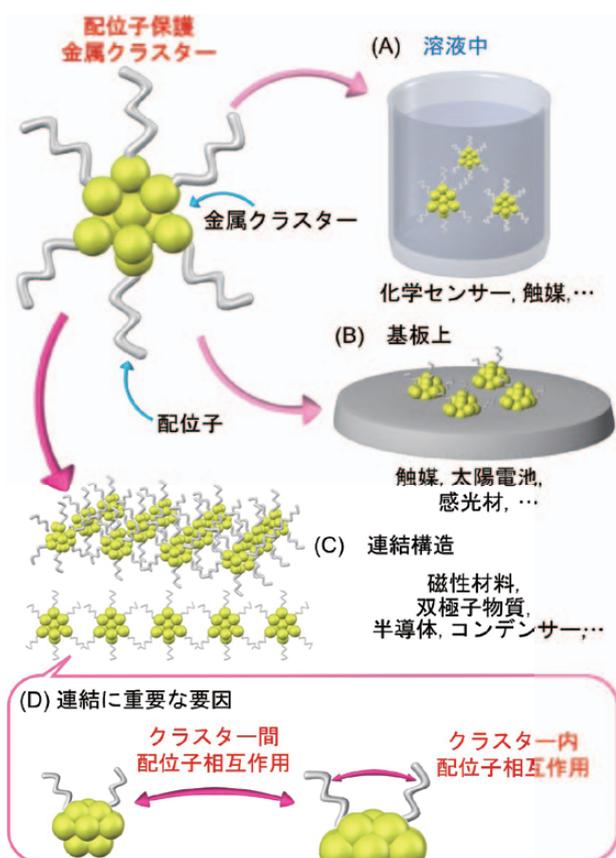
金属クラスターはさらに、その電気伝導性や磁気特性を活かしたデバイスとしての応用も期待されている。しかしながら、金属クラスターよりサイズが数桁大きい物質がデバイスとして用いられるのが現状であるため、こうした状況下で金属クラスターをデバイスへと応用するためには、金属クラスターをある程度の大きさまで連結させる必要がある【図 1C】。

## 2. 金属クラスターの連結

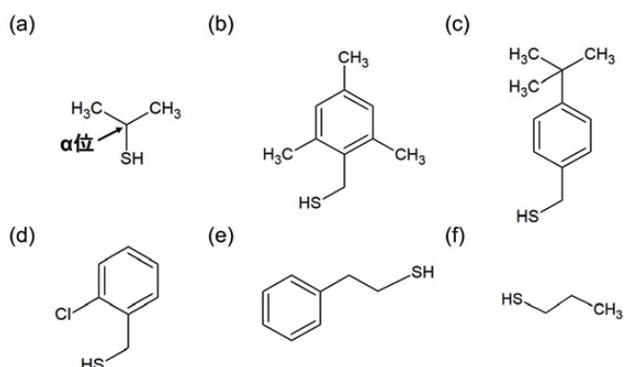
金属クラスターからなる連結構造を形成し、さらにその幾何構造を制御するためには、隣接するクラスター間での配位子間相互作用を制御する必要があると考えられる。また、クラスター間での配位子間相互作用は、個々のクラスター内における配位子の広がり方にも依存することから、望みの連結構造を創製するためには、まずはクラスター内の配位子間相互作用を制御する必要があると予想される【図 1D】。実際に、筆者らは最近、SR 保護 Au<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub> 合金クラスター ([Au<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>(SR)<sub>8</sub>]<sup>0</sup>) では、官能基構造に依存して、クラスター内の配位子間相互作用が変化すること、また、そうした変化はクラスター間での配位子間相互作用にも影響を与え、それにより、官能基構造に依存して二次元 (1D) 連結構造形成の有無と集積体の幾何構造が変化することを実験的に明らかにした<sup>1)</sup>。以降では、この研究について概説する。

## 3. [Au<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>(SR)<sub>8</sub>]<sup>0</sup>の連結

[Au<sub>4</sub>Pt<sub>2</sub>(SR)<sub>8</sub>]<sup>0</sup>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、官能基構造が少しずつ異なっており、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



【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。  
出典：参考文献<sup>1)</sup>からの転載。

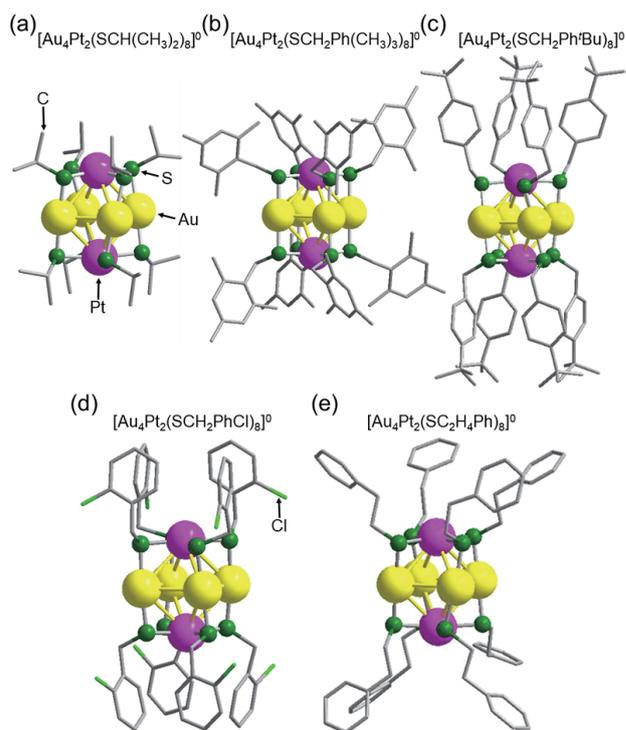


**【図2】** 研究に用いたチオラートの構造。(a) 2-プロパンチオレート、(b) 2,4,6-トリメチルベンゼンチオレート、(c) 4-tert-ブチルベンゼンチオレート、(d) 4-クロロベンゼンメタンチオレート、(e) 2-フェニルエタンチオレート、および (f) 1-プロパンチオレート。出典：参考文献<sup>1)</sup>からの転載。

期待される。得られた  $[\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_8]^0$  (a-f; SR = (a) 2-プロパンチオレート、(b) 2,4,6-トリメチルベンゼンチオレート、(c) 4-tert-ブチルベンゼンチオレート、(d) 4-クロロベンゼンメタンチオレート、(e) 2-フェニルエタンチオレート、および (f) 1-プロパンチオレート) の幾何構造を単結晶 X 線回折により調べた。

**【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に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

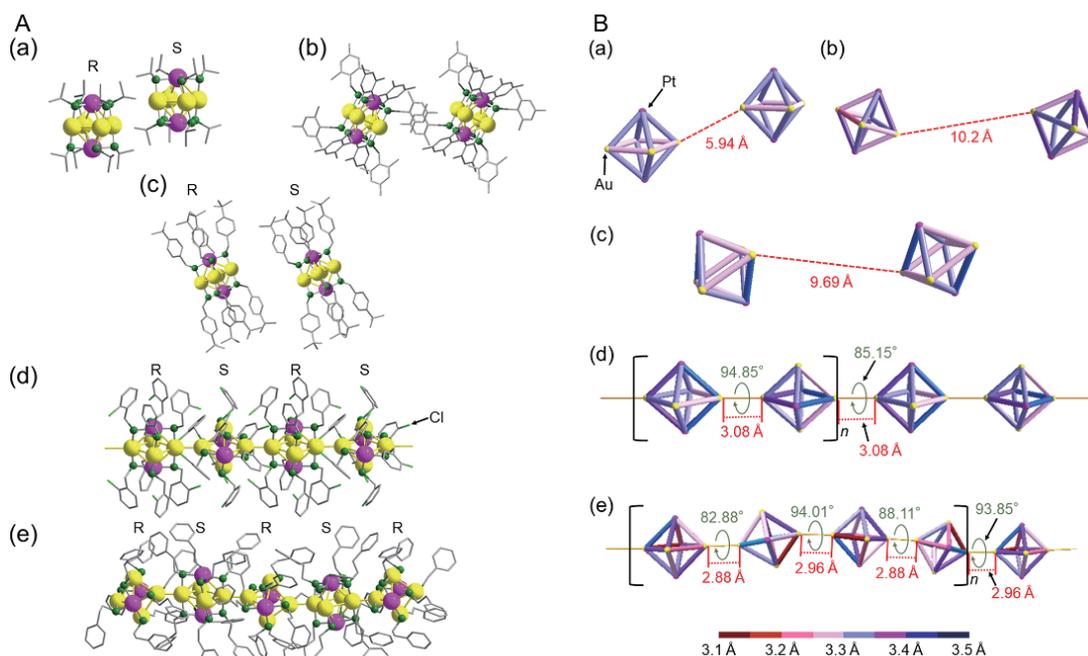


**【図3】**  $[\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_8]^0$  (a-e) の幾何構造。出典：参考文献<sup>1)</sup>からの転載。

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  $[\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_8]^0$  同士の関係を示す。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、クラスター間距離と連結の回転角につ



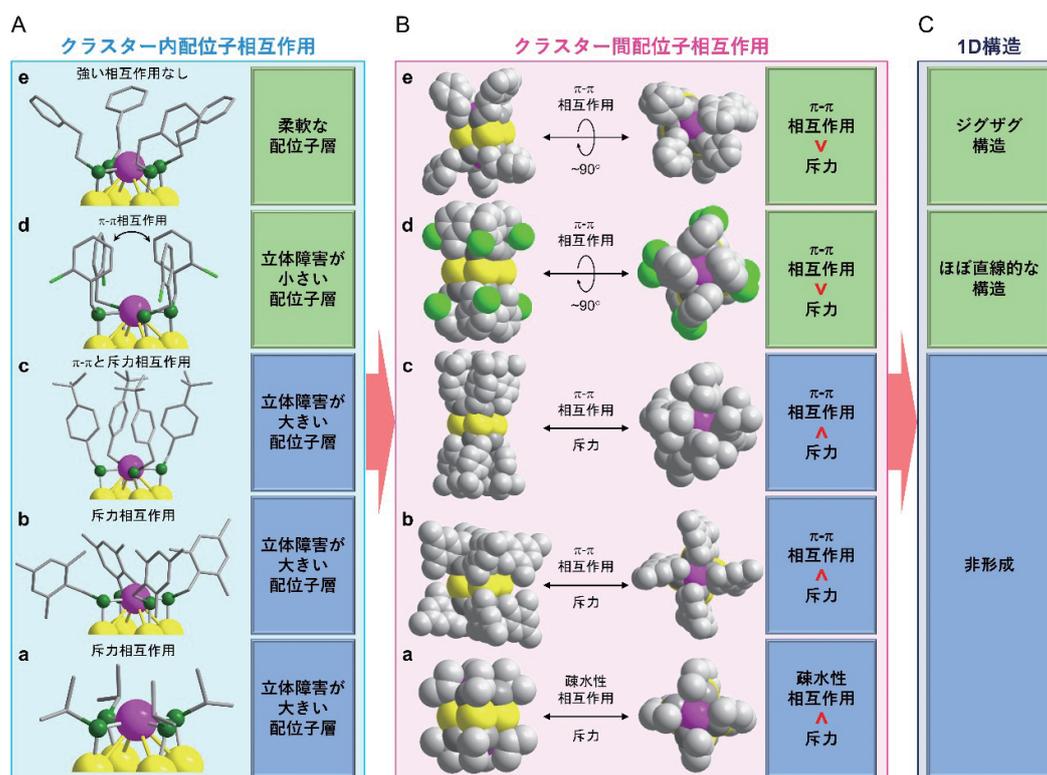
【図4】隣接する  $[\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_6]^0$  間の関係。(A) 全体構造、および (B)  $\text{Au}_4\text{Pt}_2$  コアの構造。SR=(a)2-プロパンチオラート、(b) 2,4,6-トリメチルベンゼンチオラート、(c) 4-tert-ブチルベンゼンチオラート、(d) 4-クロロベンゼンメタンチオラート、(e) 2-フェニルエタンチオラート、および (f) 1-プロパンチオラート。出典：参考文献<sup>1)</sup>からの転載。

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ではクラスター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、 $90^\circ$ 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、隣接するクラスター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、クラスター間に $\pi$ - $\pi$ 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、 $90^\circ$ 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、 $90^\circ$ 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、クラスター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、 $\alpha$ 位に第二級炭素(C)を有しているため、クラスター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( $\text{SCH}_2\text{Ph}$ )構造を骨格に含んでいる【図3】。それにもかかわらず、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、クラスター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( $\text{CH}_3$ )が結合しているため、クラスター内で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、クラスター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、クラスター内に $\pi$ - $\pi$ 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 $\text{Au}_4$ 平面上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、隣接するクラスター間における配位子同



【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。  
出典: 参考文献<sup>1)</sup>からの転載。

士の引力と立体反発のバランスにより支配される。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と大きく関係している【図5】。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<sup>2)</sup>。 $[\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_8]^0$ 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、 $90^\circ$ 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。

#### 4. おわりに

以上のように、筆者らの研究により、精密金属クラスタ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) 隣接するクラスタ間の相互作用は、クラスタ内の配位子間相互作用に依存する。

本稿では触れなかったが、理学部第一部物理学科の山本貴博研究室との共同研究により、 $[\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SR})_8]^0$ における1D連結構造の形成は、バンドギャップの減少を誘起することも明らかとなっている。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。

#### 謝辞

本研究は、理学部第一部応用化学科根岸研究室にて実施された。

#### 【参考文献】

- 1) S. Hossain, et al., *Mater. Horiz.* 7, 796–803 (2020).
- 2) M. Zhu, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 130, 5883–5885 (2008).

