

単結晶X線構造解析による配位子保護白金及び 金-白金合金クラスターの構造解析

東理大院理

○根岸 雄一, 細井 麻衣, Sakiat Hossain, Lakshmi V. Nair, 小野 祐, 若山 彰太,
高木 隼次郎, 吉岡 真宏, 今井 裕佳理, 陳 兆恒, 藏重 亘

Structural Analysis of Ligand Protected Platinum and Gold-Platinum Alloy Clusters Using Single X-ray Crystal Structural Analysis

○Yuichi Negishi, Mai Hosoi, Sakiat Hossain, Lakshmi V. Nair, Tasuku Ono,
Shota Wakayama, Shunjiro Takagi, Mahiro Yoshioka, Yukari Imai, Zhaoheng Chen,
Wataru Kurashige

Graduate School of Science, Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】 Metal clusters have been attracting much attention as new nanomaterials, because these physical and chemical properties drastically change depending on not only the size but also the chemical compositions. Typically, these clusters are synthesized by choosing the combination of metals and ligands appropriately. In this presentation, we will introduce Pt cluster protected by carbon monoxide (CO) and triphenylphosphine (PPh₃) using convenient synthesis method. Chemical composition of obtained Pt cluster was determined to be Pt₁₇(CO)₁₂(PPh₃)₈ by electrospray ionization spectrometry. Single-crystal X-ray structure analysis revealed that the framework of this cluster slightly changes depending on the charge. Additionally, optical absorption spectroscopy revealed that this cluster possesses discrete electronic structure. We have also succeeded in the synthesizing novel bimetallic Au₄Pt₂(SC₂H₄Ph)₈. The structural analysis of this cluster by single-crystal X-ray crystallography revealed that this cluster forms one-dimensional polymer structure in the solid state. Furthermore, it was found that the electronic structure of this cluster varies depending on their states (polymer structure in solid or dispersed state in solution).

【序】

近年のナノテクノロジーの進展は目まぐるしく、高機能なナノ物質創製、開発がその根幹を支えている。様々なナノ物質が存在する中、私たちは有機配位子によって保護された金属クラスターを対象に研究を行っており、これらは新規機能性ナノ材料の構成単位として大きな注目を集めている。金属クラスターは、対応するバルク金属には見られない物性や機能を発現することに加え、サイズや化学組成に依存して、それらが劇的に変化するというユニークな特徴を有している。そのため、有機配位子保護金属クラスターの物性や機能について正確に理解するためには、目的のクラスターのみを、精密に合成、単離することが極めて重要である。目的のクラスターを単離することで初めて、そのクラスター自身の幾何構造や電子構造、及びそれらと物性・機能との相関を明らかにすることが可能となる。私たちはこれまでに、様々な金属種や配位子から成る金属クラスターを精密に合成することに成功し、その幾何構造、電子構造を明らかにしてきた^[1-3]。本発表では、私たちの最近の取り組みについて報告する。

【白金クラスター(Pt₁₇(CO)₁₂(PPh₃)₈)の精密合成とその電子・幾何構造の解明】

白金クラスターは、一酸化炭素(CO)やホスフィン(PR₃)を配位子に用いることで、原子精度にて精密に合成することが可能である。しかしながら、それらの配位子に保護された白金クラスターは複雑なステップを経て合成されることに加え、クラスターの電子構造について、僅かしか情報が得られてはいなかった。私たちはそれら白金クラスターの電子構造に関して実験的情報を得ることを最終目的に、配位子にCOとトリフェニルホスフィン(PPh₃)を含む白金クラスターを、簡便な方法(ポリオール還元法)により精密に合成した。Fig. 1に分離した白

金クラスターの、正イオンモード ESI 質量スペクトルを示す。質量スペクトル中には、 $\text{Pt}_{17}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_8$ の+2 価及び+1 価に帰属されるピークのみが観測された。このことは、大気下で試料を加熱(ポリオール還元)、洗浄するだけで、CO と PPh_3 の両方を配位子に含む $\text{Pt}_{17}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_8$ を合成できたことを示している。こうして得られた $\text{Pt}_{17}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_8$ の結晶化を行ったところ、2 種類の異なる形状(針状とブロック状)の単結晶が得られた。それぞれの結晶に対して単結晶 X 線構造解析を行ったところ、針状が+1 価、ブロック状が+2 価の単結晶であることが分かった。Fig. 2 に、得られたそれぞれのクラスターの幾何構造を示す。どちらのクラスターも、同様の幾何構造を有しているが、+2 価のクラスターは+1 価のクラスターの幾何構造に比べて、全体的に細長いことが分かった。このことは、 $\text{Pt}_{17}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_8$ の幾何構造は、電荷状態に依存して若干変化することを示している。さらに、 $\text{Pt}_{17}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_8$ の光学吸収スペクトル中には複数のピーク構造が観測され、 $\text{Pt}_{17}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_8$ は離散的な電子構造を有していることも明らかになった^[2]。

【金-白金合金クラスター ($\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_8$) の精密合成と構造解析】

合金クラスターは現在、金クラスター同様に、盛んに研究が行われている。この研究では、金および白金から構成される新規合金クラスターの合成およびその構造解析を行った。目的のクラスターは、液相還元法により合成した。Fig. 3 に、得られたフェニルエタンチオラート ($\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$) 保護合金クラスターの MALDI 質量スペクトルを示す。スペクトル中には、 $\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_8$ に帰属されるピークのみが観測された。こうした化学組成のクラスターは過去に報告がなく、このことは、新規金-白金合金クラスターが高純度で単離されたことを示している。Fig. 4 に、単結晶 X 線構造解析により得られた $\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_8$ の幾何構造を示す。興味深いことに $\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_8$ は、金原子を介して、一次元連結構造を形成している。こうした一次元連結構造において、Au 原子間の結合距離は、バルク金のそれと近い値となっている。このことは、これらのクラスターは、Au-Au 結合により一次元構造を形成していることを示している。以上のように、本研究では、新規合金クラスターを合成することに成功し、それらは、Au-Au 結合を介して、新たな一次元ネットワーク構造を形成していることを見出した^[4]。

【参考文献】

- [1] Y. Niihori, Y. Negishi *et al.* *Chem. Rec.* **17**, 473 (2017).
- [2] L. V. Nair, Y. Negishi *et al.* *J. Phys. Chem. C.* **121**, 11002 (2017).
- [3] S. Hossain, Y. Negishi *et al.* *J. Phys. Chem. C.* **120**, 25861 (2016).
- [4] M. Hosoi, Y. Negishi *et al.* **4P066**.

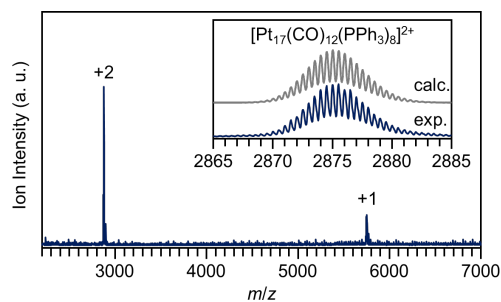


Fig. 1. ESI mass spectrum.

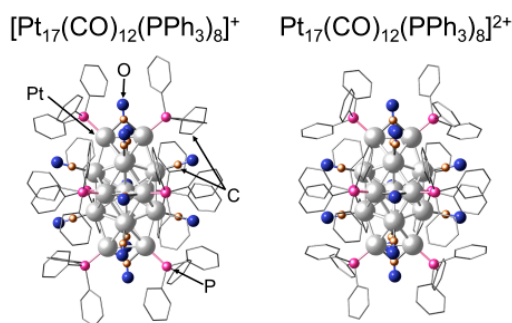


Fig. 2. Geometric structure of $\text{Pt}_{17}(\text{CO})_{12}(\text{PPh}_3)_8$.

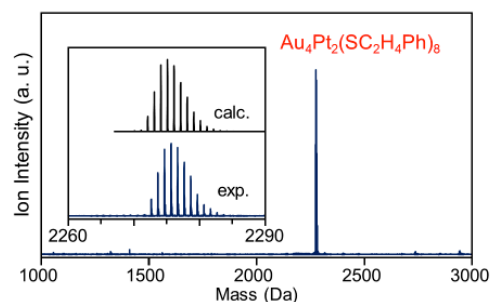


Fig. 3. MALDI mass spectrum.

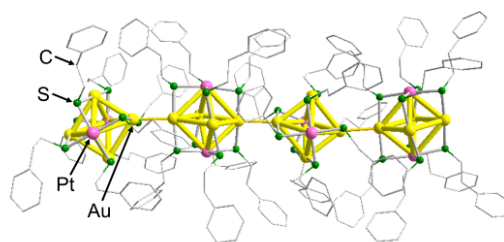


Fig. 4. Geometric structure of $\text{Au}_4\text{Pt}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_8$.