

# N<sub>2</sub>型超原子分子の合成

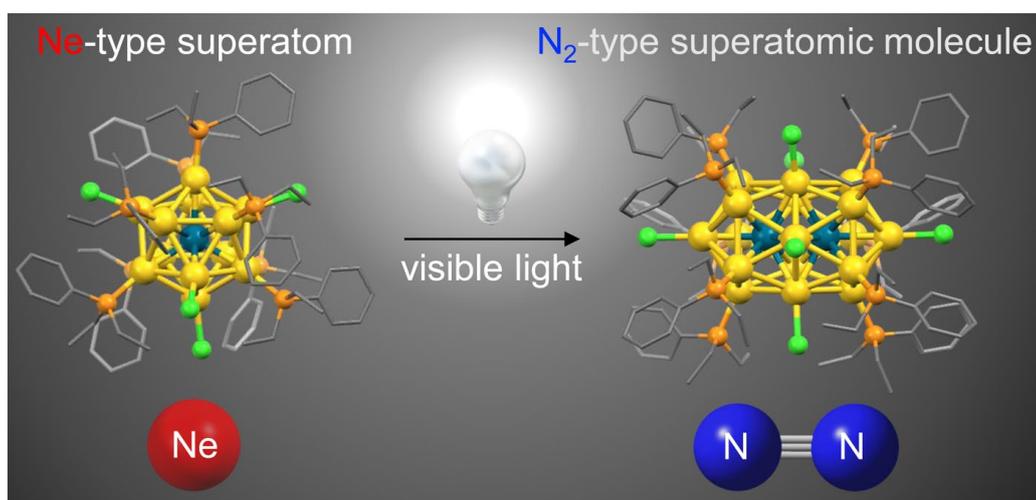
## —可視光照射により誘起される超原子融合反応—

### 概要

京都大学化学研究所 齋藤亮平 博士前期課程学生 (研究当時), 磯崎勝弘 准教授, 水畑吉行 准教授, 中村正治 教授らの研究グループは, 価電子が閉殻な電子配置を有することから「超原子」と呼ばれる金属ナノクラスターが光照射によって融合し, 二つの超原子間に三重結合を有する窒素分子のような電子配置を有する「超原子分子」と呼べる新奇な金属ナノクラスターを与えることを見出しました。単結晶構造解析と密度汎関数計算により, 得られた金属ナノクラスターでは, 金属間の軌道混成によって形成される「超原子軌道」が超原子間で線形結合することにより, 分子軌道と類似した「超原子分子軌道」が形成され, 超原子間の三重結合に相当する構造を有していることを明らかにしました。さらに, 通常分子軌道間の電子遷移と同様に, 超原子分子軌道間の電子遷移においても対称性の異なる遷移が禁制遷移となることを初めて明らかにしました。

本研究により, 超原子軌道の線形結合により超原子間に多重結合が形成されることが初めて明らかになりました。今後, 金属ナノクラスターの複合化により有機共役系電子材料のような光電子機能に優れた金属ナノクラスター共役系電子材料への応用が期待されます。

本研究成果は2024年6月20日に「Journal of the American Chemical Society」にオンライン掲載され, 掲載号の表紙に採択されました。



本研究の概要図：光誘起超原子融合反応による窒素型超原子分子の創製

## 1. 背景

金属ナノクラスターは価電子が原子核に類似した殻に收容されることで安定化することから、超原子と呼ばれており、その特異な電子構造に基づいて単一の金属イオンでは見られない様々な物理的・化学的特性を示すため、様々な用途での応用研究が行われています。金属クラスターには様々な形状のものが知られていますが、中でも金属クラスター同士が連結したような異方的な構造を有するものも知られており、原子同士が結合して分子を作るように、超原子同士が結合した超原子分子と見なすことができます。例えば、図1に示す代表的な超原子として知られる  $(\text{Au}_{13})^{5+}$  は8つの価電子を超原子軌道である1S軌道、および1P軌道にそれぞれ2つ、6つずつ收容することで、ネオン原子と類似の閉殻な電子配置を取ることで安定化されています。超原子分子として知られる  $\text{Au}_{38}$  クラスターのコア構造である  $(\text{Au}_{23})^{9+}$  は14個の価電子を、二つの  $\text{Au}_{13}$  超原子の線形結合によって形成される超原子分子軌道に收容することで安定化していると考えられています。つまり、1S軌道の結合によって形成される結合性、および反結合性 $\Sigma$ 軌道に4つの価電子を收容するとともに、1P軌道の結合によって形成される $\Sigma$ 軌道、結合性、および反結合性 $\Pi$ 軌道に10個の価電子を收容することで、単結合によって連結されたフッ素分子と同様の電子配置を取ることが知られています。これまでに超原子分子と見なせる金属ナノクラスターの報告例はありますが、いずれもフッ素分子型の単結合で連結されたものしか知られていませんでした。従って、超原子同士の多重結合に関する知見はこれまでに無く、分子のような多重結合が可能なのか、どのような物理的・化学的特性を示すのか、ということは知られておらず、その合成には興味を持たれていました。このような背景の下、研究グループは可視光照射により、超原子クラスター同士が融合し、三重結合に相当する超原子分子軌道を有する異方性金属ナノクラスターが得られることを見出しました。

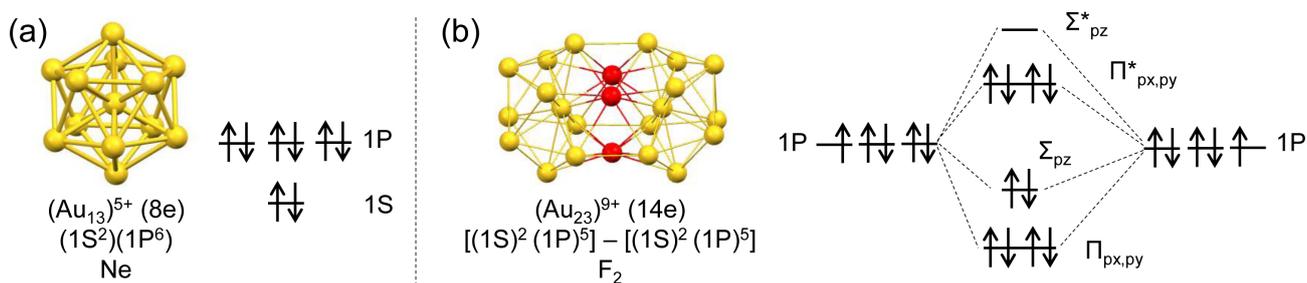


図1. (a)  $(\text{Au}_{13})^{5+}$ 超原子の電子配置, (b)  $(\text{Au}_{23})^{9+}$ 超原子分子の電子配置: 図中赤色原子は  $\text{Au}_{13}$  間の共有原子

## 2. 研究手法・成果

本研究グループは、ホスフィン、および塩素配位子で保護された正二十面体の  $\text{PdAu}_{12}$  ナノクラスターに可視光を照射することで、二つの金属ナノクラスターが融合した  $\text{Pd}_2\text{Au}_{17}$  ナノクラスターが得られることを見出しました (図2a)。同反応はパラジウムと同属の白金を中心金属として有するナノクラスターにおいても進行し、対応する  $\text{Pt}_2\text{Au}_{17}$  クラスターが得られました。単結晶 X 線構造解析を行った結果、得られたクラスターは二つの  $\text{MAu}_{12}$  クラスターが5つの金原子を共有する形で融合した構造を持つことが明らかになりました (図2b)。また、中心金属である Pd 間、および Pt 間の距離は通常バルク金属中における Pd 間、および Pt 間距離よりも大きく短縮されており、 $\text{Au-M-Au}$  角度も通常の正二十面体クラスターよりも小さいことから、二つの  $\text{MAu}_{12}$  クラスターが強く結合していることが示唆されました (図2c, d)。

単結晶構造解析により明らかになった分子構造を用いて、密度汎関数計算により得られたクラスターの電子構造を調べました。その結果、フロンティア軌道において二つの  $\text{MAu}_{12}$  クラスターの超原子軌道が線形結合することで、窒素分子と同様の1つの $\Sigma$ 、2つの $\Pi$ 性の超原子分子軌道が形成された三重結合性を有する超原子分子であることが分かりました (図3)。密度汎関数計算と合成したクラスターの吸収スペクトルを照らし合わ

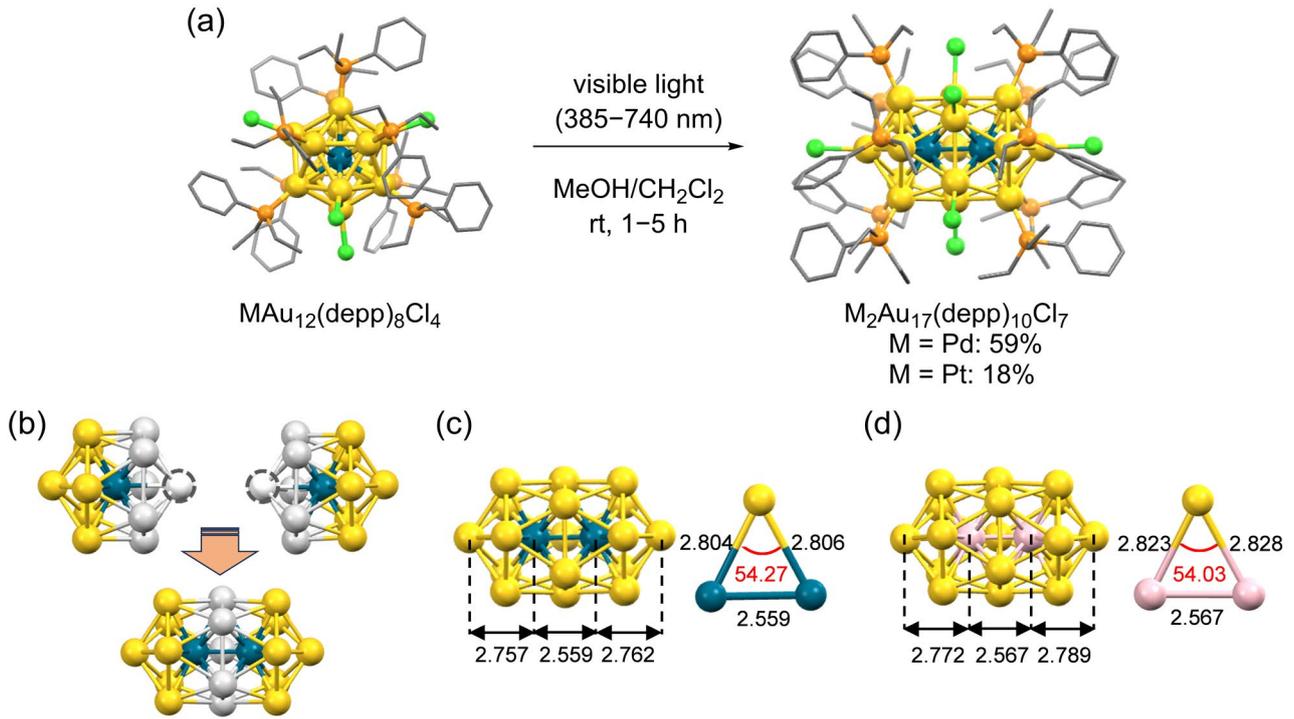


図 2. (a) 可視光照射による超原子融合反応, (b) 超原子融合の模式図 (白: 共有 Au 原子, 点線: M 原子置換位置), (c) M = Pd の結合距離・角度, (d) M = Pt の結合距離・角度 (紺: Pd, 桃: Pt)

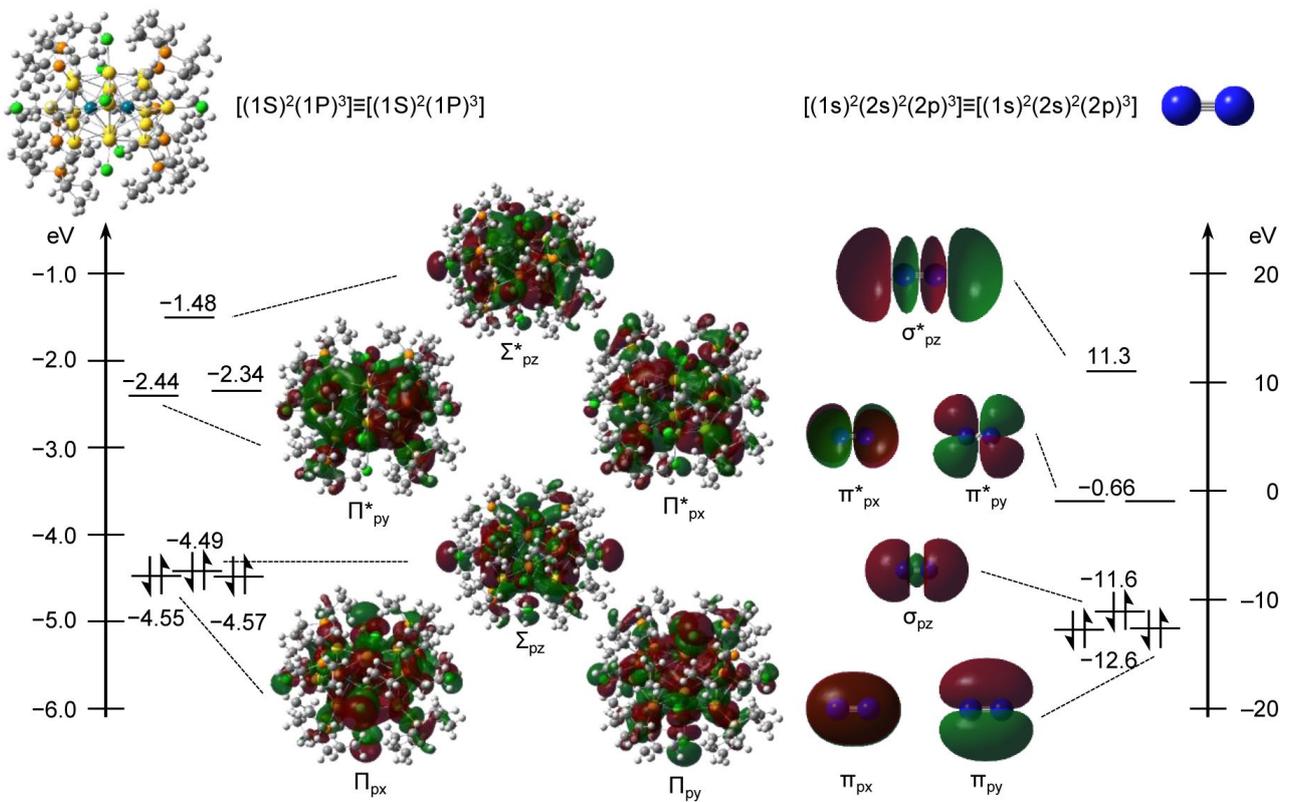


図 3. Pd<sub>2</sub>Au<sub>17</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>10</sub>Cl<sub>7</sub> と窒素分子のフロンティア軌道のエネルギー準位図

せた結果、同様の対称性を有する  $\Pi$  性の超原子分子軌道間では強い電子遷移が起きるのに対し、異なる対称性を有する  $\Pi$  性の超原子分子軌道間では極めて弱い電子遷移しか起きないことが分かりました。これまでに知られている超原子分子は  $\Pi$  性の超原子分子軌道間の電子遷移が起きないフッ素型の電子配置を持つものしか知られていなかったことから、今回、初めて多重結合性の超原子分子の合成に成功したことで、超原子分子が通常の分子と同様に、軌道の対称性に依存した電子遷移挙動を示すことが初めて明らかになりました。

### 3. 波及効果、今後の予定

本研究成果は、超原子同士を融合させて新たな超原子分子を創製する合成手法を提供しただけでなく、超原子分子の通常の分子と類似する電子遷移挙動について明らかにしました。今後、様々な金属の組み合わせや超原子の多重連結によって金属ナノクラスターを基盤とする新たな  $\Pi$  電子系材料の創出につながると期待されます。

### 4. 研究プロジェクトについて

本研究は、科学研究補助金 (JP23K17930)、京都大学基金、プロテリアル材料科学財団、および京都大学化学研究所の国際共同利用・共同研究拠点の補助を受けて行われました。

#### <用語解説>

**金属ナノクラスター**：数個から数百個の金属原子が金属-金属結合を介して結合したもの。特に、金属ナノ粒子と区別するために、金属性を示さない粒径約 2 ナノメートル以下程度の原子数のものを金属ナノクラスターと呼ぶ。

**超原子**：複数の原子が集まって一つの原子のように振る舞う集合体。具体的には、金属ナノクラスターなどが電子のエネルギー準位を持ち、その振る舞いが単一の原子のように見えるもの。

**超原子分子**：超原子が結合して分子のように振る舞う構造体。通常の子と同様に、個々の超原子のエネルギー準位の組み合わせによって電子配置が構成される。

**超原子軌道**：超原子において、電子が収容される分子軌道のこと。単一の原子における原子軌道と似た対称性と特性を持つ。

**超原子分子軌道**：超原子分子において電子が収容される分子軌道のことであり、超原子同士が結合することによって超原子軌道が線形結合することによって形成される。

**密度汎関数計算**：量子力学の手法の一つである密度汎関数理論をもとに計算を行い、原子や分子、構造体の電子状態やエネルギーを計算するもの。なお、密度汎関数理論においては、系のあらゆる物理量は電子密度の汎関数によって記述される。

#### <研究者のコメント>

本研究で得られたクラスターは、私自身が研究を始めたときからずっと懐疑的だった、金ナノクラスターの超原子・超原子分子理論を一步進めるような研究になったと思うのでとても満足しています。結晶データを得るのに苦労しましたが、配位子の検討により綺麗な単結晶を得られたのが、この研究で一番印象に残っています。検討した分思い入れも強く、客観的に見ても非常に美しい分子だと思うので、見ていただくと嬉しいです。

(齋藤亮平)

<論文タイトルと著者>

タイトル : Synthesis of N<sub>2</sub>-type Superatomic Molecules (N<sub>2</sub>型超原子分子の合成)

著者 : Saito, R.; Isozaki, K.\*; Mizuhata, Y.; and Nakamura, M.\*

掲載誌 : Journal of the American Chemical Society DOI : 10.1021/jacs.4c05611