

ホスフィン保護 MAu8 クラスターのガス吸着特性

(都立大¹・京大²・理研³・東大⁴・JASRI⁵) ○山口 天空¹・河底 秀幸¹・吉川 聡一¹・金子 拓真²・宇留賀 朋哉^{2,5}・本城 嘉章³・初井 宇記³・鈴木 康介⁴・山口 和也⁴・山添 誠司¹

Gas Adsorption Characteristics of Phosphine-Protected MAu8 Clusters (¹Tokyo Metropolitan University, ²Kyoto University, ³RIKEN, ⁴The University of Tokyo, ⁵JASRI) Sora Yamaguchi,¹ ○ Hideyuki Kawasoko,¹ Soichi kikkawa,¹ Takuma Kaneko,² Tomoya Uruga,^{2,5} Yoshiaki Honjo,³ Takaki Hatsui,³ Kosuke Suzuki,⁴ Kazuya Yamaguchi,⁴ Seiji Yamazoe¹

Metal clusters have been extensively studied because they can exhibit structures and functions distinct from those of bulk metals depending on their size and composition¹⁾. Among these, for the phosphine-protected cationic Au₉ clusters [Au₉(PPh₃)₈]³⁺ (**Au9**), the central Au atom in **Au9** is substituted with Pt or Pd, forming [PtAu₈(PPh₃)₈]²⁺ (**PtAu8**) and [PdAu₈(PPh₃)₈]²⁺ (**PdAu8**), respectively. Our group has been reported that core structures of **MAu8** (M=Au, Pt, Pd) were controlled by the association with [PMo₁₂O₄₀]³⁻ (**PMo12**) and [Mo₆O₁₉]²⁻ (**Mo6**), and crown-motif and butterfly-motif **MAu8** were synthesized in **MAu8-PMo12** and **MAu8-Mo6**, respectively²⁾. In addition, the solid **PtAu8-PMo12** irreversibly adsorbed CO owing to its strong bonding with center Pt of **PtAu8**, whereas H₂ exhibits reversible adsorption behavior³⁾. However, the gas adsorption properties for other clusters remain unexplored. In this study, we synthesized crown-motif **MAu8-PMo12** and butterfly-motif **MAu8-Mo6** and investigated their gas adsorption properties toward H₂ and CO and the interaction between gases and center M metals using *in-situ* X-ray absorption fine structure (XAFS) measurements.

Keywords : Metal cluster, Gas adsorption, X-ray absorption fine structure

金属クラスターは、サイズや組成に依存して、バルク金属とは異なる構造と機能を実現するため、盛んに研究されている¹⁾。これまでに、ホスフィン配位子で保護されたカチオン性の Au₉ 核クラスター [Au₉(PPh₃)₈]³⁺ (**Au9**)では、コア中心に位置する Au 原子を Pt と Pd で置換した [PtAu₈(PPh₃)₈]²⁺ (**PtAu8**)や [PdAu₈(PPh₃)₈]²⁺ (**PdAu8**)が合成されている。我々の研究グループでは、[PMo₁₂O₄₀]³⁻ (**PMo12**)や [Mo₆O₁₉]²⁻ (**Mo6**)を対アニオンとして用いることでそれぞれクラウン構造およびバタフライ構造の **MAu8** (M=Au, Pt, Pd)を合成できることを報告した²⁾。さらに、固体の **PtAu8-PMo12** では CO が強い Pt との結合形成により不可逆的に吸着する一方で、H₂ は可逆的な吸着挙動を示すことを明らかにした³⁾。しかし他のクラスターのガス吸着特性については、未解明な点が多い。本研究では、クラウン構造の **MAu8-PMo12** とバタフライ構造の **MAu8-Mo6** を合成し、H₂ や CO ガスの吸着特性およびこれらガスとクラスターの中心金属 M との相互作用を *in-situ* X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定により調べたので報告する。

1) S. Li *et al.*, *Chem. Rev.*, **124**, 7262 (2024).

2) Y. Fujiki *et al.*, *Commun. Chem.*, **6**, 129 (2023).

3) T. Matsuyama *et al.*, *Nanoscale*, **17**, 2480-2487 (2025).