

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20558

研究課題名（和文）鉄族クラスターの精密合成と磁性の評価による超常磁性限界発現機構の解明

研究課題名（英文）Atomically Precise Synthesis of Iron-Group Metal Nanoclusters to Probe the Origin of Superparamagnetism

研究代表者

檜垣 達也 (Higaki, Tatsuya)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：70964881

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は鉄族金属クラスターの精密合成・構造決定・磁性の評価により、超常磁性状態発現のメカニズムについて知見を得ることを目指した。具体的には、まずクラスター合成の前駆体となるかさ高い配位子を有する低原子価金属アミド錯体を合成し、ホスフィン配位子の存在下でピナコールボランと反応させることで、目的物である配位子保護クラスターの合成を試みた。合成したクラスターはX線構造解析により幾何構造を決定し、質量分析法により化学組成を確認した。さらに合成したクラスターの磁性を評価し、ナノサイズの鉄族金属クラスターのスピン状態などについて調査した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ナノサイズの鉄族金属クラスターを合成し、磁性について比較することで超常磁性限界発現機構について解明することを目的とした。今回合成したクラスター群のサイズ領域では、メカニズムの完全な解明には至らなかったが、本研究によりナノサイズの鉄族金属クラスターの磁性について重要な知見が得られた。また合成した鉄族金属クラスターについては、磁性材料のみならず、触媒反応への応用なども期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this project, we have performed atomically precise synthesis and structure determination of iron-group metal clusters and studied their magnetism in order to gain insight into the mechanism of superparamagnetism. For example, we synthesized low-valent metal amide complexes with bulky ligand as precursors for the cluster synthesis. Then, the precursor was treated with pinacolborane in the presence of phosphine ligands, hoping that ligand-protected metal clusters can be obtained. As-synthesized clusters were characterized by X-ray crystallography to determine their geometrical structures. Mass spectrometric analysis was performed to confirm the chemical formula. Magnetism of the clusters were studied to unveil the spin state of the nanosized iron-group metal clusters.

研究分野：錯体化学

キーワード：金属クラスター クラスター錯体 鉄族元素

1. 研究開始当初の背景

鉄やコバルトはバルク状態で強磁性状態を示すことが知られており、これらの遷移金属やその酸化物は磁性材料として広く応用されている。しかしながら、これらの強磁性状態は粒径がある一定のサイズ以下になると失われることが知られており、その下限となるサイズより小さな領域では超常磁性状態を示す。この現象は「超常磁性限界」として知られ、磁性材料を小型化する上で解決すべき課題である。

超常磁性限界となる粒子径は、モデル構造に基づく理論計算やナノ粒子を用いた実験研究により調査されてきた。しかしながら、その閾値となるサイズの正確な原子数や粒子の幾何構造については未解明な点が多い。これは、一般的にナノ粒子のサンプルはサイズや構造にばらつきを持ち、有機分子や金属錯体のように「組成と構造が揃った純物質」として合成することが困難であるためである。そのため、これまでの研究においては、一原子レベルでの構成原子数や幾何構造の変化による性質の違いを正確に評価することは難しかった。

その他の実験的なアプローチとしては、金属原子を多数集積した金属クラスター錯体を合成し、そのサイズや構造の変化による磁性への影響を調査する手法が挙げられる。しかしながら、既報の鉄やコバルトからなる低原子価金属クラスター錯体はおおよそ 10 原子より小さなサイズがほとんどであり、特に鉄のクラスターについて、ナノメートルサイズの金属コアを持つクラスター錯体の合成は未達であった。

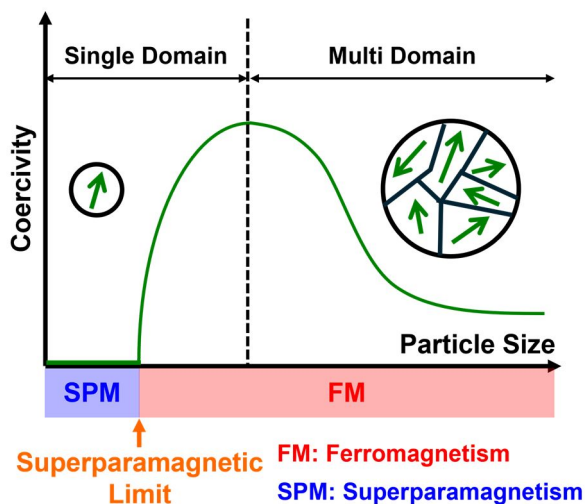


図1. ナノ粒子の磁性のサイズ依存性.

2. 研究の目的

本研究では、まず有機リン配位子で保護されたナノサイズの鉄族金属クラスターの合成を目的とした。合成した金属クラスターは、単結晶構造解析や質量分析法により、その幾何構造と化学組成について確認する。特にナノサイズのクラスターについては、磁性について評価を行う。このような実験的なアプローチにより、サイズの異なる金属ナノクラスターの磁性を比較検討することで、超常磁性限界が発現する機構について知見を得ることを目指した。

3. 研究の方法

まず目的である、ナノスケールの鉄族クラスターの合成に取り組んだ。一般的に、金属クラスター、特に貨幣金属クラスターの合成法としては、金属塩を溶かした溶液に対して配位子の存在下で還元剤を加えることで、核となる金属原子が生成し、この金属原子が集積化するプロセスを経てクラスターが生成する。この時点では、溶液中にはサイズや構造の異なるクラスターが混在しているが、熱処理やクロマトグラフィーなどの実験操作により、サイズと構造が揃ったクラスターへと変換する手法が知られている。しかしながら、同様の手法により鉄族金属クラスターを合成する場合、目的物であるクラスターの反応性が高く、またこれらのクラスターは空気に対して非常に不安定であるため、水や空気の存在しない条件下で反応と精製を行う必要がある。その場合、反応に用いる溶媒、金属塩、還元剤の種類に限られるため、金属集積化の過程をうまくコントロールしつつ目的とするサイズのクラスターを合成することが格段に難しくなる。

そこで本研究では、上記の方法とは異なる手法により目的とする鉄族金属ナノクラスターの合成を試みた。具体的には、低原子価金属アミド錯体を前駆体として、配位子(L)存在下でホウ素試薬と反応させる手法を用いた。この反応は、既報の $[Fe_6]$ や $[Co_6]$ などの小さなクラスター錯体の合成に用いられており、比較的温和な条件下でFeやCoのクラスター錯体を単離できる反応として知られている。一方で、Niのクラスター錯体については、前駆体となる金属アミド錯体が不安定であることが報告されており、前駆体の種類や反応

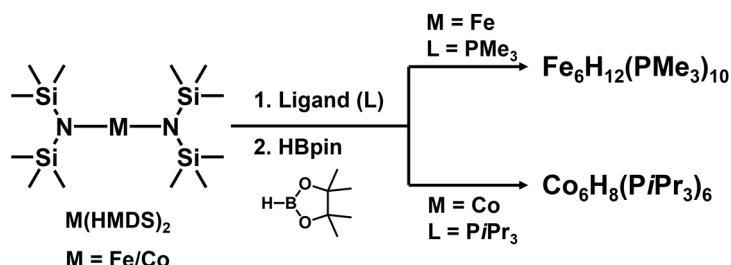


図2. 低原子価金属アミド錯体を前駆体とする $[Fe_6]$ 及び $[Co_6]$ クラスター錯体の合成.

条件等の改良が必要とされた。

次に目的 である、超常磁性限界が発現する機構についての知見を得るために、ナノサイズの鉄族クラスターに対して超電導量子干渉計 (SQUID) による測定を行った。

4. 研究成果

(1) 高い配位子で保護された $[\text{Fe}_{55}]$ クラスターの合成と評価

既報の $[\text{Fe}_6]$ や $[\text{Co}_6]$ の合成においては、 PMe_3 などのリン原子上の置換基が小さく立体障害の少ないホスフィンが配位子として利用された。一方、本研究では高い置換基を持つホスフィンを配位子として用いた。この高い有機リン配位子の存在下で、鉄アミド錯体とホウ素試薬を反応させることで、55 個の鉄原子から構成される $[\text{Fe}_{55}]$ クラスターを再現良く合成した。合成したクラスターの化学組成は質量分析法により確認した。また単結晶 X 線構造解析により、 $[\text{Fe}_{55}]$ は正二十面体型のコア構造を示し、バルク状態の体心立方構造とは異なる構造を取ることが明らかになった。 $[\text{Fe}_{55}]$ のコアの表面は有機リン配位子で保護されており、対称性の高い配置がクラスター上で確認された。さらに、結晶中には小さなクラスター錯体である鉄 6 核クラスター $[\text{Fe}_6]$ の存在が確認された。合成した $[\text{Fe}_{55}][\text{Fe}_6]$ に対して、X 線吸収分光法により鉄原子の酸化数や鉄原子間の結合についての平均配位数と距離を評価した。その結果、X 線吸収分光法により得られた値は、質量分析法や単結晶 X 線構造解析により得られる値と矛盾がないことを確認した。

ナノサイズの鉄クラスター錯体を含む $[\text{Fe}_{55}][\text{Fe}_6]$ サンプルについて、磁性を評価するために超電導量子干渉計による測定を行った。まず極低温でヒステリシス測定を行ったところ、2 T 付近で磁化が飽和する様子が確認された。飽和した磁化の値は不対電子の数で約 150 個に相当し、非常に大きな値が観測された。極低温で観測されたヒステリシス曲線はほとんど閉じていたが、小さいながらも保磁力が観測された。同様な測定を室温下で行ったところ、5 T においても磁化の飽和は観測されなかった。また MH 曲線に直線性は見られず、磁化が飽和している成分の存在が示唆された。

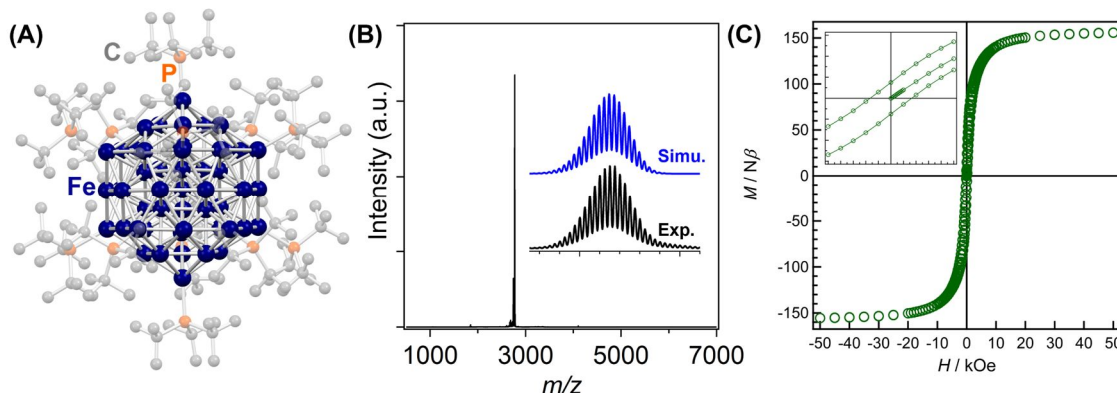


図 3. $[\text{Fe}_{55}]$ クラスター錯体の (A) 結晶構造および (B) 質量分析スペクトル. (C) $[\text{Fe}_{55}][\text{Fe}_6]$ の磁場依存磁化測定の結果.

(2) Ni クラスター錯体の合成と構造解析

上記の Fe クラスター錯体に加えて、Ni クラスター錯体の合成についても検討した。同様の反応を行うにあたり、前駆体となる低原子価 Ni アミド錯体は安定性が低く、平面型四核錯体 $\text{Ni}_4\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_4$ へと変換されることが報告されている (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 12914.). そこで、代替の前駆体として Werncke らにより合成が報告されている $[\text{Ni}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ を利用してクラスター合成を検討した (*Inorg. Chem.* 2022, 61, 7794.). 既報によると $[\text{Ni}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ は溶液中で解離し、低原子価 Ni (II) アミド錯体が系中で生成する。この Ni (II) アミド錯体がホウ素試薬と反応すれば、Fe や Co クラスター合成と同様のメカニズムで Ni クラスターの合成が可能となると考えた。この仮定を検証するために、配位子存在下で $[\text{Ni}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ 溶液にホウ素試薬を加えて反応させると、 $[\text{Ni}_4]$ クラスターが中程度の収率で得られた。得られたクラスターの幾何構造は X 線構造解析により決定し、化学組成は質量分析法により確認した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 田中 奏多, 大石 峻也, 川本 晃希, 高畑 遼, 志賀 拓也, 山添 誠司, Zihan Zhang, 唯 美津木, 吉川 総一, 寺西 利治, 二瓶 雅之, Karsten Meyer, 檜垣 達也, 大木 靖弘
2. 発表標題 高い配位子とヒドリドで保護された[Fe55][Fe6]イオン対の結晶構造決定と電子構造解析
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 中川 大夢, 清水 裕貴, 唯 美津木, 檜垣 達也, 大木 靖弘
2. 発表標題 N-ヘテロ環状カルベンを補助配位子とするコバルトクラスター錯体の合成と同定
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Tatsuya Higaki
2. 発表標題 Atomically Precise Synthesis of Phosphine-Protected Fe55 Nanoclusters with a Metallic Core
3. 学会等名 Gordon Research Conference Atomically Precise Nanochemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 檜垣 達也, 田中 奏多, 大石 峻也, 川本 晃希, 唯 美津木, 大木 靖弘
2. 発表標題 高い配位子で保護された新規鉄族金属ナノクラスターの合成と評価
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中 奏多, 川本 晃希, 大石 峻也, 唯 美津木, 檜垣 達也, 大木 靖弘
2. 発表標題 高いPtBu ₃ で保護された[Fe ₅₅]ナノクラスターの合成と同定
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 檜垣達也
2. 発表標題 配位子保護金属ナノクラスターの精密合成と機能開拓
3. 学会等名 錯体化学若手の会近畿支部第65回勉強会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tatsuya HIGAKI, Kanata TANAKA, Kohei, SUNAMI, Shunya OISHI, Koki KAWAMOTO, Mizuki TADA, Yasuhiro OHKI
2. 発表標題 Atomically Precise Synthesis & Crystal Structure of Cationic Iron-Group Metal Nanoclusters
3. 学会等名 錯体化学会 第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 角南 康平, 檜垣 達也, 大木 靖弘
2. 発表標題 Ni(II)トリスアミド錯体を前駆体とする四面体型Ni(I)クラスター錯体の合成と同定
3. 学会等名 錯体化学会 第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中 奏多, 大石 峻也, 川本 晃希, 唯 美津木, 檜垣 達也, 大木 靖弘
2. 発表標題 ホスフィン・アミド配位子で保護された[Fe55][Fe6]イオン対の結晶構造と分光学的性質
3. 学会等名 錯体化学会 第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中 奏多, 大石 峻也, 川本 晃希, 唯 美津木, 檜垣 達也, 大木 靖弘
2. 発表標題 A Novel [Fe55]-[Fe6] Ion Pair Protected by Bulky Ligands: Structural Analysis and Spectroscopic Characterization
3. 学会等名 第69回有機金属化学討論会
4. 発表年 2023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			
ドイツ	FAU Erlangen-Nurnberg			
米国	University of Hawaii at Manoa			
スリランカ	University of Colombo			