

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	異種金属配合クラスタの液相精密合成に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	村松央教
Author(English)	Hisanori Muramatsu
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12654号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:山元 公寿,宍戸 厚,吉沢 道人,和田 裕之,今岡 享稔
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12654号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文要約

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	村松 央教		審査員主査： Chief Examiner	山元 公寿	

要約 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

ナノ粒子よりも小さな物質はクラスターと呼ばれ、離散的な電子状態による特異な物性が発現する。中には、別の元素の電子状態と類似するようなクラスターまで発見されつつある。しかしながら、従来法で合成できるクラスターには限りがあり、特に異種金属配合クラスターの新たな合成法の開発が望まれている。本研究では、そのような異種金属配合クラスターの合成法の開発を目指した。

第1章では、金属クラスターの特異性について電子状態から解説し、ごく一部のクラスターで見られる超原子について解説した。クラスター合成法について様々な例を示し、それぞれの特徴についても解説をした。さらに、クラスターの応用例についても例を示し、その利用価値を示した。その上で、本研究の内容についての概略を示した。

第2章では、pyTPM G4 デンドリマーを鋳型として使用し金属塩を $\text{Fe}_1\text{Sn}_{12}$ の組成比で配位させた後に還元することでクラスターを合成し PVP 保護した。このクラスターは気相合成された $\text{Fe}@\text{Sn}_{12}$ と特性と類似している。ESR の結果から、このクラスターは Fe-Sn の結合があり、対称性の高い環境に Fe が存在することが示唆された。さらに、SQUID による磁気モーメント測定では FeSn_{12} が Fe_1 (Fe 単原子) や他の Fe 多原子クラスターよりも高い磁気モーメントを持つことを示した。 FeSn_{12} の赤外発光は希土類元素と類似しており、希土類元素の機能を代替できる可能性が示唆された。DFT 計算からも、実験値と比較を行い、実験で得られた解釈と非常によく一致する結果を得た。

第3章では、将来的な異種金属配合クラスター探索を容易にするために、TPM G4 デンドリマーの金属塩の精密集積性を利用し、 $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ を合成可能か検証した。結果、TPM G4 を使った $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ クラスターの新たな合成法を開発し、 $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ の合成を達成した。本合成法は従来の方法とは異なり、合成に特殊な条件 (低温反応、水相と有機層に分離した反応、反応に数日かかる) を必要としない点が特徴的である。TPM G4 に AuCl_3 が配位した錯体を還元・チオール配位子の配位により、非常に短時間で選択的に合成が可能となる。開発した合成法は、既知の金属を配合したクラスターを同一手法で合成が可能で、将来的には未知のクラスター合成への利用が期待される。

第4章では、TPM G4 を使った配位子保護 Au クラスターの生成傾向を TPM G4 に配位させられる範囲で網羅的に検証した。網羅的に検討した結果、Au 前駆体を配位させた TPM G4 のイミンの世代によって生成するクラスターの傾向が変わることが判明した。TPM G4 を使うことで Au_{25} クラスター以外も生成し、通常は生成しない核数のクラスターが生成することがわかった。この生成傾向は他のチオール配位子でも同様に見られた。さらにホスフィン配位子では、チオール配位子とは異なる生成傾向が示され、様々な核数のクラスターが生成した。

第5章では、3章で明らかになった TPM G4 を鋳型として合成する $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ クラスターの合成法を利用して、 $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ に異種金属配合した $\text{MAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ クラスターの合成を試みた。既知の報告があるクラスターでは $\text{MAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ の合成が確認された。これまで報告がない金属金属での合金化を確認し、 $\text{MAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ が合成できた可能性が高いことを確認した。 $\text{MAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ の系における傾向は、バルクでの合金化のしやすさが $\text{MAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ が生成するかどうかにも関連している可能性が考えられる。さらに TPM G4 へ集積する異種金属の当量 (Au 前駆体に対する異種金属の割合) を検証した結果、集積した異種金属と Au 前駆体の割合によってクラスターの生成傾向が異なることが判明した。この体系的な評価方法は合成方法や分離方法が未知のクラスターの探索に有用であり、今後も新たなクラスター探索へ利用されることが期待できる。

第6章では、 Bi_8 クラスターに Fe をドーブしたクラスター FeBi_8 の合成を試みた。実際は Fe 錯体が生成したが、この生成には Bi_8^{2+} クラスターの生成が関わっていることが、実験や DFT 計算の結果による推定で明らかとなった。この Fe 錯体結晶合成法は従来のように加熱を必要とせず非常に簡単な方法で合成が可能である。さらに Fe 錯体だけでなく Ru 錯体も生成することが可能であり、他の金属を使った錯体も容易に合成が可能であった。

本研究では TPM G4 を鋳型として利用し、「液相合成が達成されていないクラスターの合成」、「新たなクラスター探索をするための合成法の開拓と具体的な探索」をした。「液相合成が達成されていないクラスターの合成」では、気相合成しかできていなかったクラスターを初めて液相合成し、これまで気相合成では不可能であった物性測定を行った。「新たなクラスター探索をするための合成法の開拓と具体的な探索」では、新たな合成法を開発し、既知のクラスター合成法とは異なる生成過程を経る合成法を開発した。この合成法では、異種金属配合も簡単かつ同一の方法で行うことができ、まだ明らかになっていない未知クラスターの探索に非常に有用である。将来的な応用面では、これによって発見される新クラスターが新材料や触媒へと応用されることが期待される。

