

量子サイズ物質の新規合成技術の開発と新規設計理論の提唱

(東工大化生研¹・JST さきがけ²) ○塚本 孝政^{1,2}

Development of new synthesis methods and proposition of new design methods for quantum-sized materials (¹Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech, ²JST-PRESTO) ○Takamasa Tsukamoto^{1,2}

‘Clusters materials’ known as ultra-small nanoparticles with 1 nm of diameter have extremely-high degree of freedom for molecular design, while the technical difficulty of their precise synthesis and design have been urgent issues for unveiling this frontier of chemistry field. We have recently developed the new precise synthetic technique of multimetallic clusters, and successfully obtained clusters exhibiting unique physical and chemical properties. Additionally, we also constructed new precise design theories of clusters, and successfully proposed ‘higher-order periodic table’ and discovered ‘super-degenerate substances’.

Keywords : Cluster Materials; Multimetallic Cluster; Functional Clusters; Higher-order Periodic Table; Super-Degenerate Substances

わずか数個～数十個の原子から成る「クラスター物質」は、バルク材料やナノ粒子には見られない特徴的な性質を持つことから、次世代材料開発における重要な物質群の一つと位置付けられる一方で、クラスターの精密合成が困難である点と分子設計が困難である点が大きな課題となっていた。そこで、当該分野のさらなる開拓を目指し、実験・理論の双方のアプローチから検討を行なうことで、クラスターの新たな合成技術及び設計理論の開発を達成した。

【新規合成技術の開発】 従来の手法では、合成収率や利用可能元素の制限などの技術的課題により、クラスターの原子レベル精度での合成が困難で、特に複数の元素を含むクラスターについての検討例はごく少数であった。そこで、本検討では、錯体化学と超分子化学の知見を融合させた「分子の配列技術」を応用し、樹状高分子をナノカプセルとして用いる新規クラスター合成法「アトムハイブリッド法」の開発を行なった¹⁾。この手法は、カプセル分子内に多数の金属塩を配位集積させた多元素多核金属錯体を原料としてクラスターの精密鑄型合成を行なうもので、実際に所望の原子数・元素組成を精密制御した、5 種類を超える金属元素を含む「多元合金クラスター」の合成を世界で初めて達成した(図1)。さらに、本手法において、ほぼ全ての実用元素(67 元素)の統一的な利用が可能であることを実証にも成功しており、これまで困難であった自由自在なクラスター合成を実現する基盤技術の確立を達成した。

さらに、本手法を実際に機能性クラスターの探索に応用する検討も行なっており、

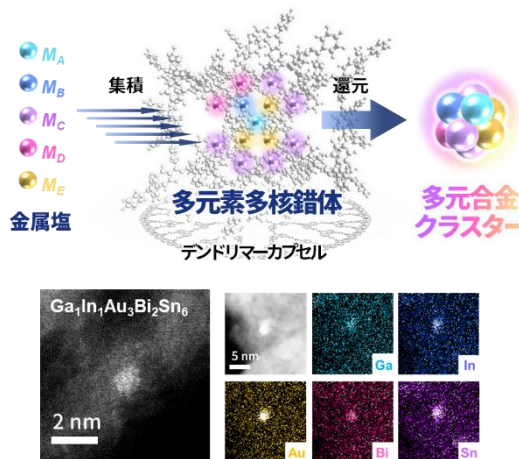


図1 アトムハイブリッド法の概略図

実際に、特定の組成比において特殊な低酸化状態に由来した発光を呈するクラスター²⁾や、従来触媒よりも低温・低圧で駆動し、添加剤も必要としない極めて温和な条件で機能する高活性酸化触媒クラスター³⁾などの発見に成功した。

このように、クラスター物質の新規合成手法の開発、及び物性に関わる学理の構築を達成した^{4),5)}。

【新規設計理論の開発】本検討では、計算機化学と群論を組み合わせることで、幾何学的対称性に基づいてクラスターの電子状態を予測する新たな理論モデル「対称適合軌道モデル」の開発を行なった⁶⁾。このモデルでは、クラスターが「分子対称性に応じた固有の電子配置パターンを示す」という性質を持つことに着目し、原子の電子配置の議論と同様に、クラスターの価電子を固有の軌道に配置する手法を採用することで、「原子数」と「電子数」の2つのパラメータ（魔法数）のみを用いた非常にシンプルなクラスターの構造予測・設計を可能とした。また、このモデルに基づいて原子（元素）周期表と同じ様にクラスターを分類・探索できる「高次周期表」の理論提唱にも成功している（図2）。これは、クラスターの全く新しい形の分子設計指針であると同時に、原子とは異なり様々な構造的要素を持つ分子の性質に周期律を見出した世界初の例といえる。

また、本モデルを拡張することで、原子配列に特殊な数列を内在する四面体型クラスターが、異常に縮退した電子状態を持つ「超縮退物質」となることを理論的に発見した⁷⁾。この物質は、群論においてU(3)と呼ばれる、数学・素粒子物理学・量子系などの分野に現れる高度な対称性「力学的対称性」を合わせ持っており、最高の幾何学的対称性を持つ球体(O(3))の原子でさえ実現し得ない異常縮退した電子状態が発現することが明らかになった。さらに、この性質の起源がクラスター内部の原子間結合因子が持つ特殊な数列にあることも見出され、化学物質が内在する数理科学的な要素が化学的物性に直接結びつく現象が初めて発見された。

このように、既存物質の延長上
にない新奇なクラスター物質の設
計指針の確立に成功した⁸⁾。

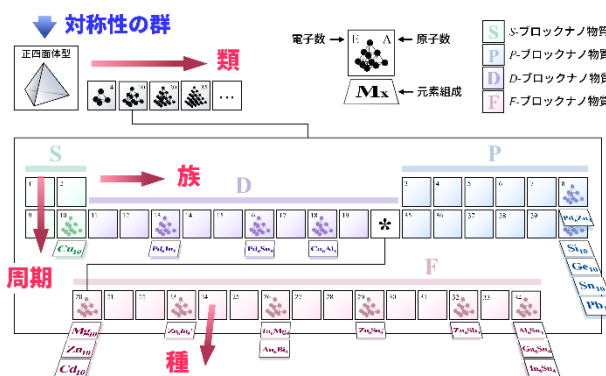


図 2 四面体型クラスターの高次周期表

- 1) T. Tsukamoto, et al., *Nature Commun.* **2018**, 9, 3873.
- 2) T. Tsukamoto, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 19078.
- 3) T. Tsukamoto, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 23051.
- 4) T. Tsukamoto, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 60, e202114353.
- 5) T. Tsukamoto, et al., *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54, 4486.
- 6) T. Tsukamoto, et al., *Nature Commun.* **2019**, 10, 3727.
- 7) T. Tsukamoto, et al., *Nature Commun.* **2018**, 9, 3758.
- 8) T. Tsukamoto, et al., *Nature Rev. Chem.* **2021**, 5, 338.