

第 11 回研究助成

超原子機能を利用した人工元素の創製

研究代表者

神戸 徹也

東京工業大学 科学技術創成研究院

共同研究者

山元 公寿

東京工業大学 科学技術創成研究院

今岡 享稔

東京工業大学 科学技術創成研究院

塚本 孝政

東京工業大学 科学技術創成研究院



## 1. 研究の背景と達成目標

レアメタルなどの希少元素は、現代社会の磁石やモーターなどの電子機器やデバイスなど様々に利用されている。しかしながらその需要の急増により、将来的な枯渇は善き未来を実現するためには解決しなければならない問題とされている。こうした問題に対して、希土類を含む希少元素の代替材料の開発は様々に研究され、目覚ましく進展している。しかしながら、産業利用されている希土類元素や貴金属の用途は多岐にわたり、これら機能を広く代替することは容易ではない。

一方で、こうした元素代替の新しい手法として「超原子」の利用がある。超原子は数原子からなる金属クラスターが原子のような電子軌道を有するものであり、原子を模倣できる新材料になることが期待されてきた。しかしながら数原子から構成される超原子を合成することは極めて困難であり、一般的には気相高真空下での合成に留まっている。そのため量合成ができず、素材としての利用を目指した機能開拓が行われていないのが現状である。

そこで本研究では、超原子の液相での合成と機能の開拓を進めることで、人工元素として利用できる希土類超原子や超重元素超原子の合成を検討し、それらの電子状態や吸着特性などの基礎物性を解明する。構造決定は電子顕微鏡、XAFS 測定および結晶構造解析を駆使して行い、溶液系での精密なクラスターの合成と分析を行う。そして数原子からなる金属クラスターの特異な物性について、バルクやナノ粒子と比較することで研究を展開する。

また、人工元素の候補となる金属クラスターに対する異種金属の精密な配合を検討する。構造の決定について上記手法を用いて行い、基礎物性を解明する。そして金属クラスター全体が持つ価電子の数を変化させてクラスターの電子状態を解明することで、価電子数と物性との相関を明らかにする。合成した人工元素を基に、価電子数、構造、物性の相関関係をまとめることで、望みの人工元素が合成できる超原子設計指針を開発する。

## 2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

- ・ガリウムを構成元素とするハロゲン超原子の合成に新たに成功し、その電子物性と安定性の評価を実証した。
- ・鉄 1 原子とスズ 12 原子からなる  $\text{Fe}_1\text{Sn}_{12}$  クラスターの合成を行い、特殊な磁性および発光機能が見出した。
- ・ dendrimer への集積において、ガリウムと白金との配合比率を広く変化できる新しい集積手法を見出し、これが  $\text{Ga}_{13}$  超原子への元素ドーピングを可能にした。
- ・合成した  $\text{Fe}_1\text{Sn}_{12}$  クラスターの磁気特性および発光特性を明らかにした。特に観測された発光は 1200 nm 付近の近赤外領域での発光であり、特殊な機能が発現出来ることが分かった。
- ・中心金属として、Fe と同周期である 3d 元素として Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn の導入を理論設計した。
- ・典型金属元素を用いた本研究は、ホウ素からなる二次元構造体の開拓にもつながった。

本研究で取り組んだ人工元素の構築は、用途性能に対する代替を中心に研究してきたこれまでの元素代替研究とは異なるものであり、元素そのものを模倣することで人工元素の構築を目指すものである。

人工元素構築のために取り組む超原子は、価電子という新たな指標に基づく周期律を持つため、現在の元素周期表に存在しない元素を作り出すことも可能となる魅力的な手法である。そのため本研究で開拓した超原子は新たな物質の構成単位として魅力的であり、触媒などの新材料への研究発展が大きく見込めるものである。燃料電池触媒やメタンなどから工業製品への変換触媒は近年飛躍的に発展している。これは化学が人工知能や機械工学と連携することで網羅的な探索が行われるようになったためである。しかしながら、現状まだ利用できる元素には限りがある。そこで将来的には新たな人工元素をその候補に入れることで、触媒の金属ソースを無限に拡張できるようになることが期待される。

### 3. 研究成果

#### 1) ガリウムを構成元素とする超原子の合成

超原子の合成手法として dendrimer を鋳型として用いる手法を利用した。この dendrimer (フェニルアゾメチン dendrimer) は電子密度勾配を有しており、内層から段階的に金属集積できる。この dendrimer への集積を規定することで原子数と合金における配合比を制御した。

これまでの研究において、ピリジン部位をコアに有する第 4 世代フェニルアゾメチン dendrimer (pyDPAG4) を用いることで  $\text{Al}_{13}$  超原子が合成できることを見出している (*Nature Commun.* 2017)。今回あらたにガリウム塩である  $\text{GaCl}_3$  を、1 分子の pyDPAG4 に対して 13 分子精密集積させることに成功し、これをクラスター化することでハロゲン超原子の合成に成功した。 $\text{Ga}_{13}$  の超原子性は我々が提唱しているクラスターの周期表に従うとハロゲン特性に分類されるものである。実際に  $\text{Al}_{13}$  と同様のアニオンにおける高い安定性が、 $\text{Ga}_{13}$  のアニオンにおいても電子顕微鏡観察下で示された。このように、新たな超原子の液相合成を  $\text{Ga}_{13}$  に対して行い、その評価を達成した (図 1, *Adv. Mater.* 2020)。

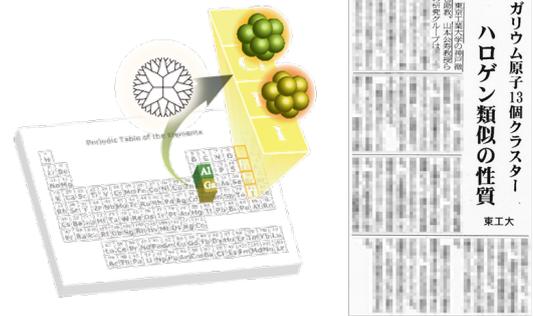


図 1.  $\text{Ga}_{13}$  クラスターのハロゲン特性.

#### 2) 新超原子合成のための異種金属配合と機能開拓

超原子合成を発展させるために一原子置換集積および全比率での元素配合を達成した。1 元素ドープはピリジン部位をコアに持つ dendrimer を用いて行った。これは最内層に導入したピリジン部位が最初に金属を 1 原子だけ補足できるものである。これにより鉄 1 原子とスズ 12 原子からなる  $\text{Fe}_1\text{Sn}_{12}$  クラスターの合成を行い、特殊な磁性および発光機能が見出された。

全比率での元素配合は超原子として開発した  $\text{Ga}_{13}$  クラスターへ Pt をドープことで行った。 $\text{GaCl}_3$  と  $\text{PtBr}_4$  との配合集積において、これまでと同様の集積条件で行った場合、 $\text{GaCl}_3$  の配位力が高いため dendrimer の内層に集積される。そのため、dendrimer の分岐型構造を考えると元素配合において Ga の数が Pt の数により少なくなることが避けられない課題であった。それに対して THF を溶媒に加え  $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{CN}:\text{THF} = 1:1:0.25$  とすることで、 $\text{PtBr}_4$  の配位力が向上し  $\text{GaCl}_3$  よりも内側に集積できることを見出した。これにより dendrimer への集積において Ga と Pt とが全配合比での集積を見出し、これが  $\text{Ga}_{13}$  超原子への元素ドープを可能にした (図 2, *Chem. Lett.* 2021, Selected paper, Cover article)。また、人工元素を見出すにあたり、微小粒子である金属クラスターの機能測定が重要な課題となる。特に磁気特性は電子状態が強く反映される物性であるため、その分析手法の開拓は人工元素の研究発展に大きく寄与する。

本研究では、新たに超微小酸化鉄粒子の磁気機能を解明した (*RSC Adv.* 2020)。超原子と同レベルの微小粒子に対するこの機能解明手法の開発は、超原子機能の展開に直結する成果である。

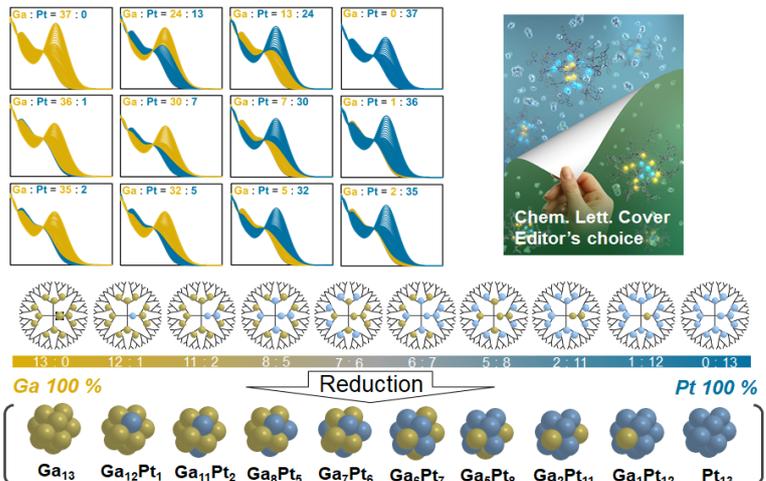


図 2. 異種金属元素の全比率配合集積.

## 3) 1 原子置換型超原子の磁気測定

FeCl<sub>3</sub>を1原子、SnCl<sub>2</sub>を12原子集積させ、NaBH<sub>4</sub>で還元することでFe<sub>1</sub>Sn<sub>12</sub>クラスターを合成した。Sn<sub>12</sub>クラスターは合成を検討したところ容易に担持剤上で分解する様子が確認できたのに対し、Feを1原子ドーピングすることで粒子形成が可能になっている様子が見られた。これはFe1原子がクラスター全体の安定性に寄与していることを示唆している。合成したFe<sub>1</sub>Sn<sub>12</sub>クラスターの磁気特性および発光特性を明らかにした。特に観測された発光は1200 nm 付近の近赤外領域での発光であり、特殊な機能が発現出来ることが分かった。

## 4) 新磁性超原子の理論設計

Fe<sub>1</sub>Sn<sub>12</sub>で解明した磁気特性について、中心元素の変化による超原子群の設計を行った。中心金属として、Feと同周期である3d元素としてSc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Znを導入して検討した(図3)。その結果、ラジカルの環境を示すg値のみならずスピン量の変化が見て取れた。こうした中心金属の変化はランタノイド元素と比較して、分子内の電子分布がf電子に類似したものが見られ、希土類を模倣していると考えられる。特にCoを

導入したCoSn<sub>12</sub>ではシミュレーションで得られたESRスペクトルの分裂が非常に多く、Sn<sub>12</sub>との相互作用が強く出ていると見られる。また、線幅も狭いことから緩和時間が長いことが考えられる。この緩和時間が長いことは分子磁石として機能する可能性を示唆しており、希土類単分子磁石の代替につながるものである。

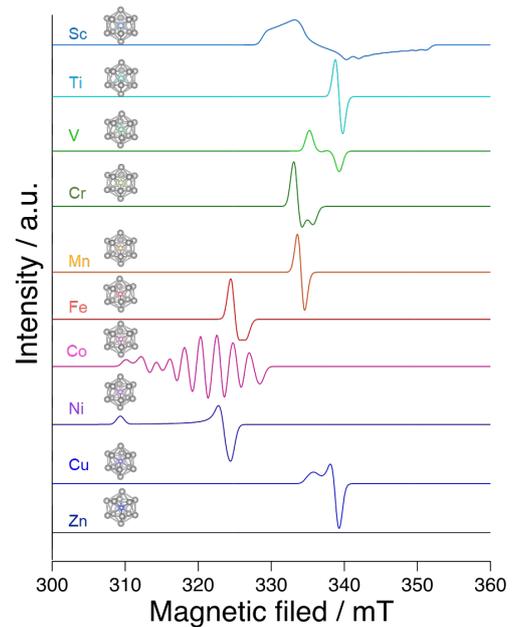


図3. MSn<sub>12</sub> スピン特性の理論計算.

## 4. 今後の展開

本研究において新たに見出した元素を代替できる超原子は、元素代替戦略に対する新たなアプローチとして極めて重要な成果である。本研究で見出したGa<sub>13</sub>超原子はAl<sub>13</sub>超原子と同様のハロゲンを模倣できる超原子であるが、構成元素の種類の違いは超原子の電子状態の違いに反映されている。HOMO-LUMOのエネルギー差に着目すると、Ga<sub>13</sub>はAl<sub>13</sub>よりも高周期のハロゲンに相当することが示された。こうした変化は超原子が物質の新たな構成単位になり得ることを示唆している(*Nat. Rev. Chem.* 2021)。また、この超原子の物性の系統的な変化についての知見は、超原子の設計に対して重要であり、希土類の模倣のみならず新しい元素の開発につながるものである。

## 5. 発表実績

### 【論文】

- 1) T. Imaoka, A. Kuzume, M. Tanabe, T. Tsukamoto, T. Kambe, K. Yamamoto, *Coord. Chem. Rev.* **2023**, *474*, 214826.
- 2) T. Kambe, K. Yamamoto, *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 966–971 (Award Highlight Review, Top cover, Inside cover)
- 3) T. Kambe, K. Yamamoto, *Polym. J.* **2022**, *54*, 97–105 (Cover Article, Hot Topic)
- 4) T. Kambe, S. Imaoka, M. Shimizu, R. Hosono, D. Yan, H. Taya, M. Katakura, H. Nakamura, S. Kubo, A. Shishido, K. Yamamoto, *Nature Commun.* **2022**, *13*, 1037【Nature Commun. Editors' Highlight】
- 5) H. Muramatsu, T. Kambe, T. Tsukamoto, T. Imaoka, K. Yamamoto, *Molecules* **2022**, *27*, 3398
- 6) H. Kozumi, M. Tanabe, T. Kambe, T. Imaoka, W.-J. Chun, K. Yamamoto, *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 317–320.
- 7) T. Tsukamoto, T. Kambe, T. Imaoka, K. Yamamoto, *Nat. Rev. Chem.* **2021**, *5*, 338–347.
- 8) T. Kambe, T. Takamasa, T. Imaoka, K. Yamamoto, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 1648–1651. (Selected Paper, Cover Article)
- 9) 神戸徹也 “超原子を液相で合成するー典型元素によるサブナノ構造体の開拓”化学と工業, **2020**, *73*, 576.
- 10) Y. Ida, A. Okazawa, K. Sonobe, H. Muramatsu, T. Kambe, T. Imaoka, W.-J. Chun, M. Tanabe, K. Yamamoto, *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 41523–41531.
- 11) T. Moriai, T. Tsukamoto, M. Tanabe, T. Kambe, K. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 23051–23055.
- 12) T. Tsukamoto, A. Kuzume, M. Nagasaka, T. Kambe, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 19078–19084.
- 13) T. Kambe, A. Watanabe, M. Li, T. Tsukamoto, T. Imaoka, K. Yamamoto, *Adv. Mater.*, **2020**, *32*, 1907167.
- 14) K. Yamamoto, T. Imaoka, M. Tanabe, T. Kambe, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1397–1437.
- 15) S. Imaoka, R. Hasegawa, T. Tsukamoto, T. Imaoka, K. Natsui, Y. Einaga, K. Yamamoto, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2020**, *30*, 169–173.
- 16) T. Kambe, K. Yamamoto, *C & I Commun.* **2020**, 45.

### 【学会発表】

- (1) T. Kambe, T. Tsukamoto, T. Imaoka, K. Yamamoto, “Superatomic gallium cluster in dendrimer” ICPAC 2022, Kota Kinabalu, Malaysia Invited lecture
- (2) 神戸徹也, “デンドリマー精密鋳型法による超原子合成” 第 14 回 ChemBio ハイブリッドレクチャー(東京大学) 2021/9/28, 招待講演
- (3) T. Kambe, T. Imaoka, K. Yamamoto, “Luminous Bismuth Complexes in Phenylazomethine Dendrimers” 錯体化学会 第 71 回討論会 2021/9/16, 依頼講演

### 【その他】

東工大ニュース、プレス発表「ガリウムが別元素の性質に変化」

化学工業日報「ガリウム原子13個クラスター ハロゲン類似の性質」

日本化学会進歩賞 受賞 (2022年3月)