

# 樹状高分子鑄型を利用した原子クラスターの精密合成と機能開拓

Functionalization of Atomic Clusters Precisely Synthesized by Dendritic Macromolecular Templates

**塚本 孝政** Takamasa Tsukamoto

東京工業大学 科学技術創成研究院 化学生命科学研究所 助教 / 科学技術振興機構 さきがけ研究者  
Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology (Assistant Professor) / Japan Science and Technology Agency (PRESTO researcher)

**山元 公寿** Kimihisa Yamamoto

東京工業大学 科学技術創成研究院 化学生命科学研究所 教授  
Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology (Professor)

キーワード ... アトムハイブリッド、サブナノ粒子、原子化学

## 01 はじめに

材料の大きさをナノスケール(5~100 nm)まで小さくする手法は、機能性無機材料の開拓において最も有効なアプローチの一つとして知られている<sup>1)</sup>。このサイズ領域の物質は、ナノ空間への電子の閉じ込め効果や、表面積の増大に伴う金属原子の高活性化など、通常のバルク材料にはない特異的な性質を示すことが明らかになっている。こういった性質は、ナノ粒子のサイズや形状に依存して様々に変調されるため、これまでサイズ、形状、配列、結晶性などを制御するための様々な合成手法が開拓されてきた。今日ではこのようなナノ粒子の特性を活用し、量子ドットを初めとした光学材料や、環境浄化触媒に代表される触媒材料の研究開発が活発に行われるようになってきている。

一方で、ナノ粒子よりもさらに小さなサブナノスケール(約1 nm)まで物質を縮小した、クラスター物質(原子クラスター)と呼

ばれる物質群が近年注目を集めている。クラスターは、わずか数個~数十個の原子で構成されており、バルクやナノ粒子のような連続体系ではなく、一個の分子系として見做される電子状態を持っている。このような分子性の性質に由来して、構成原子数が一個異なるだけでもクラスターの形状、物理特性、化学反応性が大きく変化するため、ナノ粒子とは全く異なる方向性の設計に基づいた、これまででない新奇な機能性無機材料の発見が期待されている。実際に、クラスターの適切な分子設計を行えば、化学的に不活性な金ですら触媒活性を持つようになることが報告されており<sup>2)</sup>、次世代機能材料の候補と目される物質の中でも、クラスター物質が一際大きなポテンシャルを秘めていることが見て取れる。

しかしながら、この「無機分子」をターゲットとした研究はこれまでほとんど進展していない。クラスターの性質は、原子数、元素種、組成比などの様々なパラメータに依存して大きく変化するが、このような原子レベルの精度を要するクラスターの自在合成

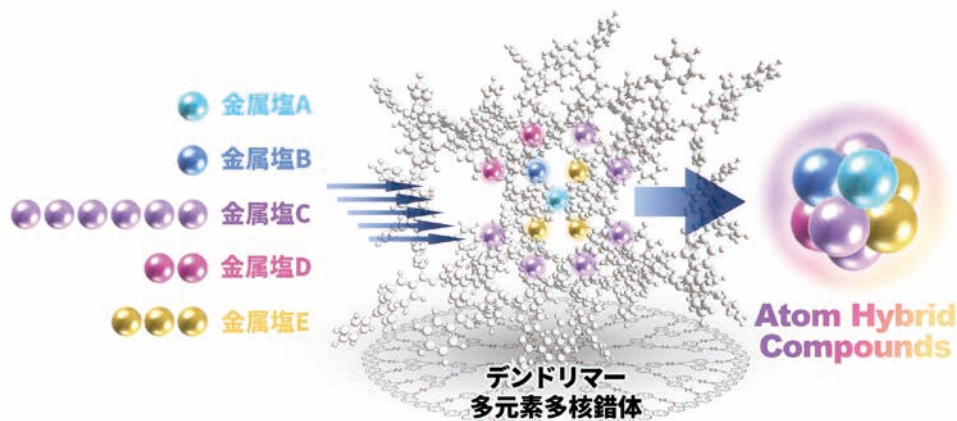


図1 「アトムハイブリッド法」の概略図。樹状高分子カプセルの中に金属塩を集積し、これを化学還元することでクラスターを自在に合成する。

がこれまで困難であったためである。従来のクラスターの合成手法としては、レーザーアブレーションなどを用いる気相合成法<sup>3)</sup>や、保護配位子により立体的・電子的安定化を行う液相合成法<sup>4)</sup>が主流であったが、極端に低い収率や、使用可能元素の大幅な制限など、数多くの課題が残されていた。このような背景から、クラスター物質の研究の主軸は現在も精密合成手法の構築にあり、物性解明や機能開拓のステージに到達できずにいる。

このクラスター合成における従来課題を克服する手法として、近年筆者らは、特殊な樹状高分子を鋳型としてクラスターを精密合成する「アトムハイブリッド法」を開発した<sup>5,6)</sup>。本手法は、錯体化学と高分子化学の知見を融合させた新たな分子集合技術を利用して、所望の原子数・元素種・組成比のクラスターを簡便に合成する手法で、従来は不可能だった様々なクラスターの系統的物性検討を可能にした(図1)。本稿では、アトムハイブリッド法によるクラスターの合成方法と、実際に合成したクラスター物質の物性解明や機能開拓の検討について紹介する。

## 02 アトムハイブリッド法による クラスターの精密合成

### 2.1. デンドリマー多核錯体を鋳型とする 金属クラスターの精密合成

本手法では、樹木のように中心から枝分かれした構造を持つ、デンドリマーと呼ばれる特殊な樹状高分子を用いる。デンドリマーは、一般的な直鎖状高分子とは対照的に、分子構造(分子量)が一つに定まる上、分子内部のナノサイズの空間を反応場として利用できるため、クラスターの精密合成に向けた鋳型材料として極めて好適である。巨大な有機分子であるデンドリマーは、

従来の有機合成的手法により自在に設計・合成することができ、分子構造内に様々な官能基を導入することが可能である。ここでは、ルイス塩基性の官能基であるイミニュニットを持ち、金属クラスターの原料となるルイス酸性金属塩を分子内部に多数取り込むことができるDendritic PhenylAzomethine(DPA)を用いている<sup>7,8)</sup>(図2A)。DPAは、多数の芳香環とイミニュニットから成る剛直な分子鎖を介した分岐型 $\pi$ 共役系を有しており、これにより分子中心に向かうほど電子密度が高くなる独特の性質を発現している。この電子密度の勾配に従ってデンドリマーの内層に位置するイミンほど強い塩基性を示すことから、酸性金属塩を添加すると内層のイミンから優先的な錯体形成反応が起こる(図2C下)。この定量的な金属塩の集積挙動を利用した「デンドリマー多核錯体」の精密合成が、後ほど説明する金属クラスターの原子精度合成に必要不可欠な要素となる。一方で、電子密度の勾配を持たない一般的なデンドリマー(図2B)では、錯体の形成は完全にランダムに起こるため、原子数の精密制御を目的としたクラスター合成に適応することは難しい(図2C上)。

このような、デンドリマー内層からの金属塩の段階的錯形成は、紫外可視吸収スペクトルによる滴定により明瞭に観察することができる。DPAに金属塩を添加していくと、イミンの吸収が減少すると同時にイミン錯体の吸収が増大するが、この間の等吸収点の位置変化から段階的な錯形成反応を詳細に追跡することができる(図3A)。また、上記の分子内電子密度については、デンドリマーの中心骨格を非対称な構造にすることで、分子鎖ごとに異なる勾配を持つように設計することもできる。この性質を利用すれば、イミンの塩基性をさらに複雑に変調することが可能となり、文字通り1原子単位での錯形成の制御が実現する。例として、分子中心にピリジン骨格を非対称に導入したPyDPAを用いると、イミンの塩基性を9種類に分化させることができる(図3B)。

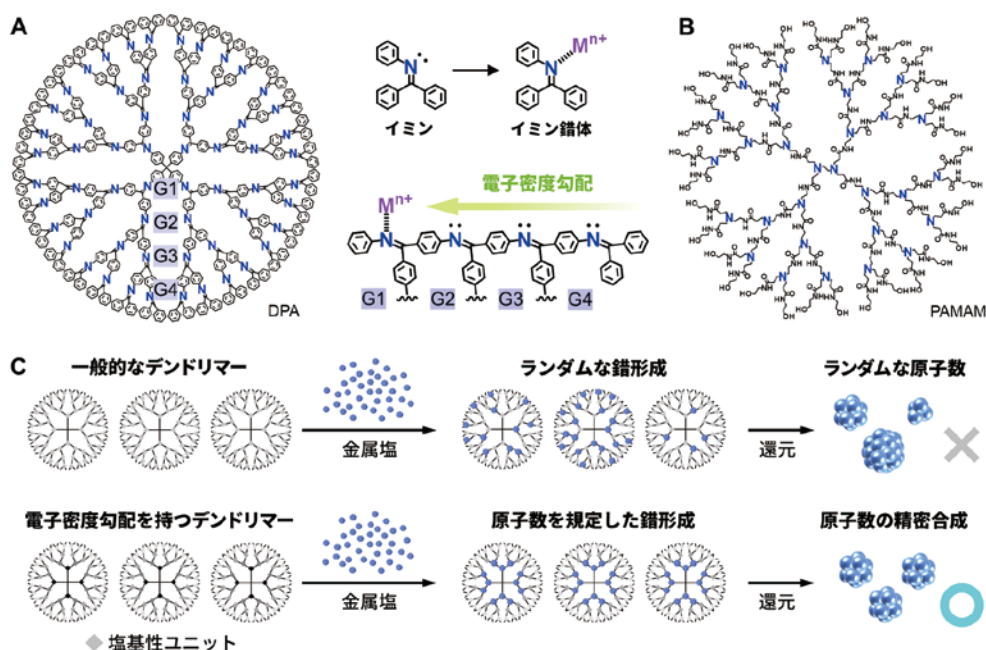


図2  
A:電子密度勾配を持つDPAの分子構造とイミニュニットと金属塩の錯体形成。イミンの塩基性は4種類に分化されている。  
B:電子密度勾配を持たない一般的なデンドリマー(PAMAM:Polyamidoamine)の分子構造。  
C:デンドリマー多核錯体の構築とクラスターの鋳型合成の概略図。

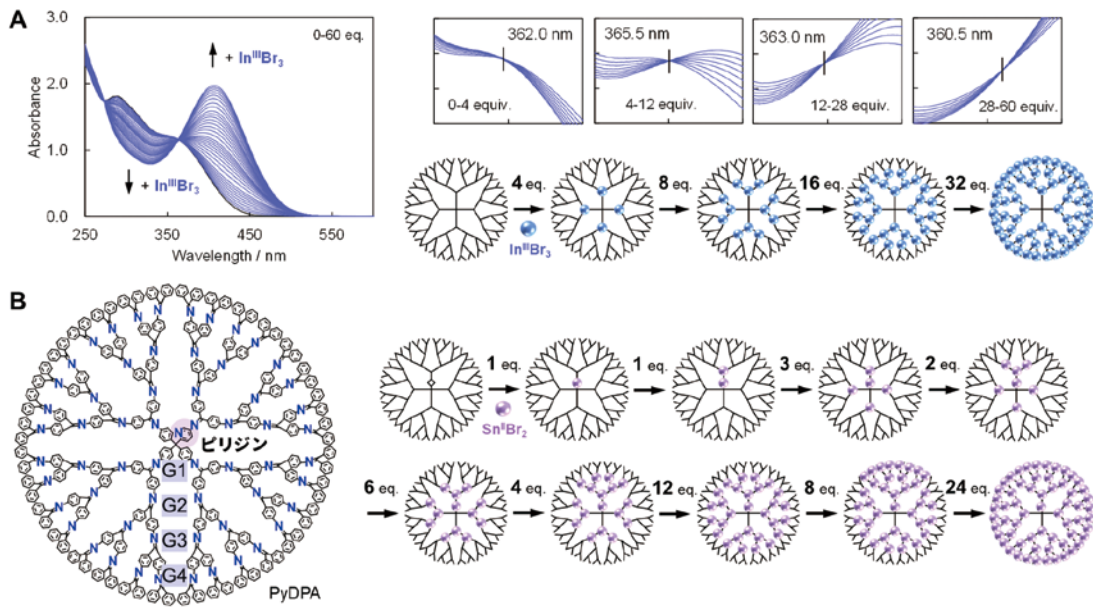


図3  
 A:紫外可視吸収スペクトルによるDPAと臭化インジウム(III)の段階的錯形成の反応追跡。4種類のイミンに対応する滴下量に応じて、4つの等吸収点の位置変化が観測されることから、 dendリマーの内側から段階的に錯形成反応が起こっていることが確認できる。  
 B:複雑な電子密度勾配を持つPyDPAの分子構造と原子レベルの段階的錯形成。

最終的に、所望の原子数の金属塩を内包した dendリマー多核錯体に還元剤を加えることで、金属クラスターの合成を行う(図4)。得られたクラスターの表面原子は配位子などで保護されていない丸裸の状態にあるため、そのままでは互いに凝集してより大きなナノ粒子を形成してしまう。そのため、多くの場合はカーボンやシリカなどの担持材を用いて、合成直後にクラスターを吸着させることで安定化させるプロセスが必要になる。実際に、原子分解能を持つ走査型透過電子顕微鏡による観察を行うと、相当数の金属原子を含むクラスターが多数生成している様子を見ることができる<sup>9)</sup>(図4)。従来のナノ粒子合成法と比較しても、これらのクラスターの粒度分布は非常に狭く、クラスターの構成原子数が精度良くコントロールできていることが分かる。このように、原子数制御されたクラスターを既存法よりもはるかに容易かつ量的に合成できる点が本手法の特徴である。本節では、単一元素から成るクラスターの精密合成について述べたが、本手法の利点はその適応可能範囲の広さにある。次節ではこの技術をさらに拡張することで可能となる、より複雑な合金クラスターの合成について紹介する。

## 2.2. dendリマー多元素多核錯体を鋳型とする多元合金クラスターの精密合成

アトムハイブリッド法のもう一つの特徴は、多種類の元素を統一的に扱うことができる点にある。従来手法では、それぞれの元素に特化した合成法が用いられてきたため、複数の元素を混ぜ合わせたクラスターの合成は特に困難とされていた。本手法では、シンプルな錯形成反応を経由する方法を採用しているため、周期表上のほぼ全ての元素を同一の原理に従って使用することができる。実際に、様々な金属塩を駆使することで、68種類を超える元素を dendリマー内部へ集積し、このうち40種類近い元素のクラスター合成に成功している。

二種類以上の元素を含む合金クラスターの合成を行う上では、前節の原子数の制御に加えて、元素組成をも厳密に規定した「 dendリマー多元素多核錯体」の精密合成が必要不可欠となる。しかしながら、 dendリマーに取り込まれる金属塩の配置は、複数の塩を単純に混合するだけではランダムに決定されてしまう。そのため、強酸は強塩基と、弱酸は弱塩基と優先的に反応する性質に着目し、複数の金属塩の間にルイス酸性度の差を設けることで、 dendリマー内部での配置(組成)のコントロールを行

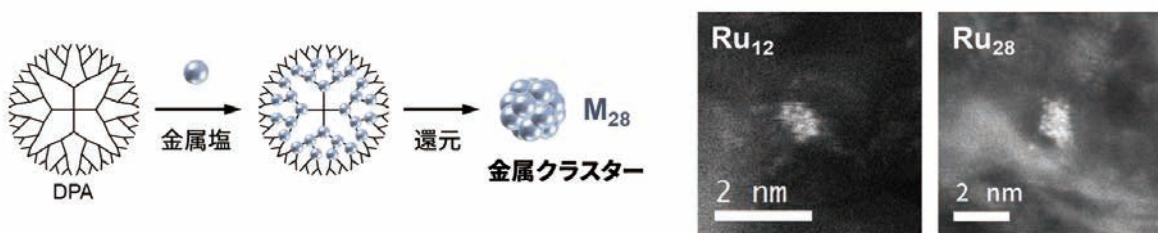


図4 dendリマーを鋳型とした金属クラスターの合成スキームとカーボン上に担持したルテニウムクラスター(Ru<sub>12</sub>とRu<sub>28</sub>)の走査型透過電子顕微鏡像<sup>9)</sup>。

う方法を新たに開発した(図5)。金属塩のルイス酸性度は、金属の酸化数・対アニオン・配位子などを適切に選択することで誘導される、立体的・電子的効果を利用して容易に制御することができる<sup>5,10</sup>。例として、ルイス酸性度が異なる二つの金属塩として臭化インジウム(III)と塩化スズ(II)を用いると(酸性度差:  $\text{In}^{\text{III}}\text{Br}_3 > \text{Sn}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ )、インジウムが dendrimer の内層に、スズが外層に優先的に集積される挙動が観測される。

加えて、dendrimer 側のイミンの塩基性度の制御を組み合わせると、1原子精度でのより複雑な組成制御が可能である。例として、PyDPA に対して5種類の金属塩(酸性度差:  $\text{Ga}^{\text{III}}\text{Cl}_3 > \text{In}^{\text{III}}\text{Br}_3 > \text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_3 > \text{Bi}^{\text{III}}\text{Cl}_3 > \text{Sn}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ )を集積させると、dendrimer の内側のイミンから順にそれぞれ1個、1個、3個、2個、6個と規則的に錯形成を起こす<sup>5</sup>(図6)。このように、ホスト・ゲスト双方の分子構造に工夫を施すことで、これまで最大で10元素を含む多元素多核錯体の構築に成功しており、かつ200種類を超える集積パターンを実証した。

この多元素多核錯体を鋳型として用いることで、従来は困難とされていた多元合金クラスターを容易に合成することができる。上記の錯体を例に取れば、これを還元することで5種類の金属が混合した13原子の合金クラスター( $\text{Ga}_1\text{In}_1\text{Au}_3\text{Bi}_2\text{Sn}_6$ )が得られ、実際にEDX・XPS等による元素分析により、これらの金属元素がクラスター内部に混合されていることが確認できる(図6)。近年、多元合金は大きな注目を浴び、バルクやナノ粒子に関する合成手法の開発が精力的に行われているが<sup>11,12</sup>、原子レベルの精度を要する多元合金クラスターの合成についてはこれまで報告されていなかった。このように、本手法は、1 nmの極小の空間内で原子を自在に操作する新たな技術を提供し、所望の原子数・元素種・組成比を持ったクラスターを精度良く簡便に合成できる強

力なツールとして機能する。そのため、これまで未解明であったクラスター化学の開拓を目指す上で有効な手段の一つになると考えられ、今後はクラスター物質特有の新たな現象の発見や学理の解明が期待される。次節では、アトムハイブリッド法により合成したクラスターを用いて、実際にクラスター物性解明や機能開拓を目指した最新の検討について紹介する。

## 03 クラスターの物性検討と機能開拓

### 3.1. クラスターの物性検討

本節では、アトムハイブリッド法を応用することで明らかとなった、クラスターの物理特性や化学反応性に関する最新の知見について紹介する。クラスター物質においては、ほとんどの原子が物質表面に露出して配位不飽和の状態になっており、このようなユニークな状態に由来した分子構造の変化や特異的な反応性の発現が期待されている。実際に、筆者らの検討で、クラスター構造中の原子間結合長や金属酸化数などの様々なパラメータが、バルクやナノ粒子とは異なる値をとることが明らかになってきている。例えば、酸化スズクラスター( $\text{Sn}_n\text{O}_x$ )や酸化銅クラスター( $\text{Cu}_n\text{O}$ )( $n = 12, 28, 60$ )などの一部の金属酸化物クラスターの場合、金属-酸素間の結合長が粒子サイズの減少に伴って増加することが、XPS、赤外分光法、ラマン分光法などにより発見された<sup>13,14</sup>。これは、クラスターの大きさが非常に小さいために表面構造の歪みが増加し、金属-酸素間結合のイオン性の増加や、表面酸素原子のプロトン化が起こることによるものと考えられている。

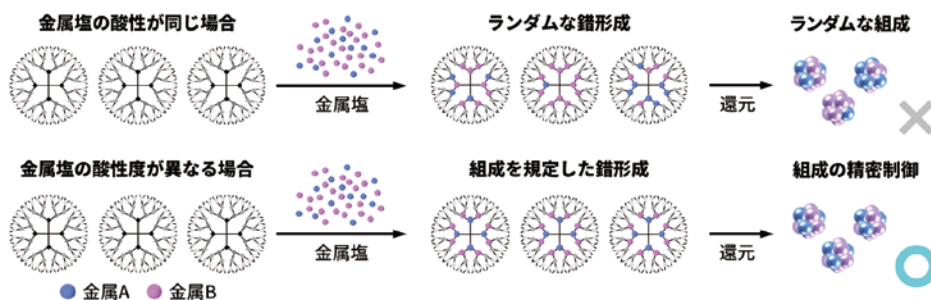


図5 デンドリマー多元素多核錯体の構築と合金クラスターの鋳型合成の概略図。

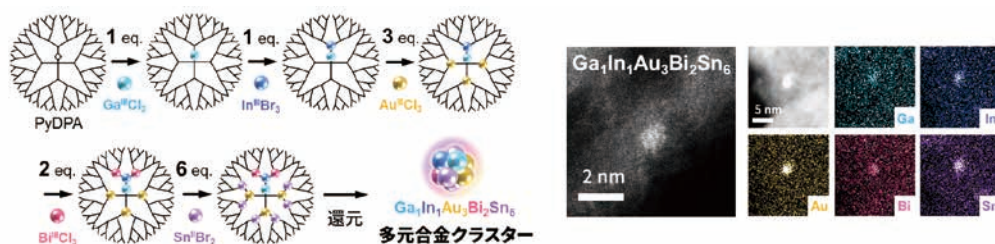


図6 デンドリマーを鋳型とした多元合金クラスターの合成スキームとカーボン上に担持した5元合金クラスター( $\text{Ga}_1\text{In}_1\text{Au}_3\text{Bi}_2\text{Sn}_6$ )の走査型透過電子顕微鏡像およびEDSマッピングによる元素分析<sup>5</sup>。

また、酸化物クラスターの物性の一つとして、クラスター中の金属元素が通常よりも低い酸化状態をとる現象が観測されている。例として、酸化スズクラスターは粒子サイズの減少に伴い、安定した+IV状態よりも比較的不安定な+II状態をとるスズ原子が増加していくことが、XPS等の電子状態測定から明らかになっている<sup>15)</sup>。さらに、近年では、2種類以上の金属を混ぜ合わせた合金クラスターにおいて、この効果がさらに増幅されることが新たに見出された。アトムハイブリッド法により、インジウム-スズの合金酸化物クラスター( $\text{In}_n\text{Sn}_{(28-n)}\text{O}_x$ )の組成を連続的に変化させる検討( $n = 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28$ )を行なうと、混合比がちょうど1:1に近い組成においてインジウム・スズ双方の低酸化数成分(それぞれ+I状態と+II状態)が顕著に増大する現象が発見された<sup>10)</sup>(図7)。これは、2種類の元素が等量に近い比率で混合すると両元素にとって好ましい安定構造を取ることが難しくなり、結果として配位不飽和状態の原子が増加したことが要因と考えられる。実際に、上記のような低酸化成分を含む酸化物クラスターにおいては、多くの酸化物イオン( $\text{O}^{2-}$ )が水酸化物イオン( $\text{OH}$ )に置き換わった構造を持つことがXAFS測定やラマン分光から確認されており、配位不飽和状態に由来する化学状態の変化が示唆されている。

このようなOH種を多く含むクラスターや低酸化数金属を含むクラスターは、しばしば電荷移動遷移や原子軌道内の電子遷移に基づく特有の発色や発光を呈することが確認されている。例えば、酸化銅クラスターは赤銅色のバルクとは異なり、むしろ水酸化物に近い淡い水色に着色する。また、上記の希少なインジ

ウム+I種を含むクラスターは、 $5s^2-5s^15p^1$ 遷移に由来すると思われる緑色のフォトルミネセンスを示す(図7)。このように、適切な原子数や元素組成を有するクラスターを設計すれば、本来は不安定な化学種を容易に生成することができ、その特殊な電子状態を利用した機能開拓が可能であることが示唆されている。

### 3.2. クラスターの触媒機能

近年筆者らは、前節で明らかになったようなクラスターの物理特性を活かし、クラスターの反応性を様々に変調することによって新たな触媒機能の開発を目指している。これまでに、様々な基質の触媒的酸化反応をモデルとした検討を行ない、主に白金やパラジウムを初めとした貴金属クラスターが、粒子サイズの減少とともにより高い触媒能力を示す傾向があることを見出している。白金クラスター触媒をトルエンの酸化反応に適用した場合、 $\text{Pt}_{12} > \text{Pt}_{28} > \text{Pt}_{60}$ のように、構成原子数が少なくなるほど触媒回転頻度(TOF)が増大する<sup>9)</sup>。また、酸化スズクラスター触媒をCO酸化反応に用いた例では、粒子サイズが小さいほどCOの生成量が多くなることも明らかになっている<sup>15)</sup>。

しかし、このクラスターの反応性を原子レベルの精度で詳しく調査すると、粒子サイズに応じた単純な傾向を示すのではなく、原子数に依存して不連続かつ複雑に変化していることを見出される。例えば、白金クラスターを電気化学触媒として用いた酸素還元反応においては、クラスターが粒子サイズではなく原子数に応じた固有の反応性を持つことが明らかになった<sup>16)</sup>(図8)。

この反応性の傾向は一般的なナノ粒子とは対照的なもので、

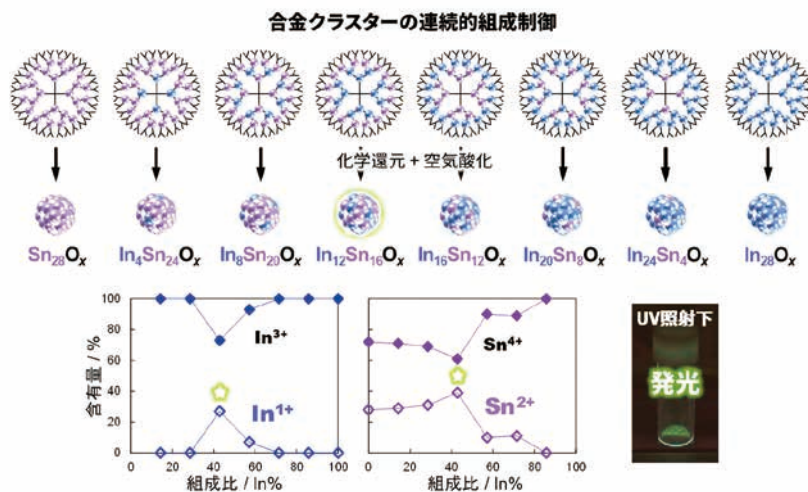


図7 アトムハイブリッド法によるインジウム-スズの合金酸化物クラスターの連続的組成制御(上)とXPSによる各クラスター中の2元素の電子状態分析および $\text{In}_{12}\text{Sn}_{16}$ 酸化物クラスターのフォトルミネセンス<sup>10)</sup>。

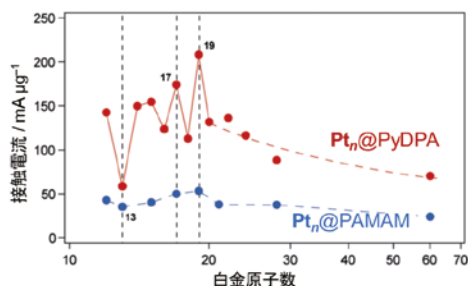


図8 電気化学的酸素還元反応における白金クラスターの触媒活性の原子数依存性<sup>16)</sup>。原子数10~20個の領域で、活性が大きく上下する様子が観測される(赤線)。一方で、原子数の精密制御を達成できないPAMAM dendrimerでは大きな差が見られず、原子数依存性を見積もることは困難であることが分かる(青線)。

原子数ごとに構造や電子状態が異なるクラスター物質特有のものである。したがって、Pt<sub>16</sub>Sn<sub>12</sub>のように触媒元素と他の元素を合金化させる操作も、クラスターの反応性や触媒活性に大きな影響を与える<sup>17)</sup>。ここでは合金化による触媒活性向上の代表的な例として、金-銀-銅三元合金クラスター(Au<sub>4</sub>Ag<sub>8</sub>Cu<sub>16</sub>)触媒をオレフィンの酸化反応に適用した系<sup>18)</sup>を紹介する。この反応では主に銅原子が触媒として働くものの、それでも通常は、高圧、高温、強力な酸化剤、および反応開始剤を必要とするなど、過酷な条件が求められる反応として知られていた。しかしながら、この三元合金クラスターは、従来よりも低温かつ低圧の穏やかな条件下で、温和な分子状酸素のみを使って反応を触媒する、非常に高い触媒活性を示すことが明らかになっている(図9)。さらに、一般的な生成物であるオレフィンの酸化体(C=O)や水酸化体(C-OH)ではなく、ヒドロペルオキシド体(C-OOH)を選択的に生成する興味深い特性も有している。このような触媒能力の増強は、異なる電気陰性度や吸着特性を有する金属同士の界面にて生じる「配位子効果」や「協奏効果」などの相乗的相互作用に起因していることが、量子化学計算により示唆されている。このように、合金クラスターにおいては元素ごとの個性を最大限に活かした反応性制御が可能であることが示されており、今後はこのような特性を積極的に導入することで、既存の無機材料とはまた異なる新たな方向性を持った機能デザインが期待される。

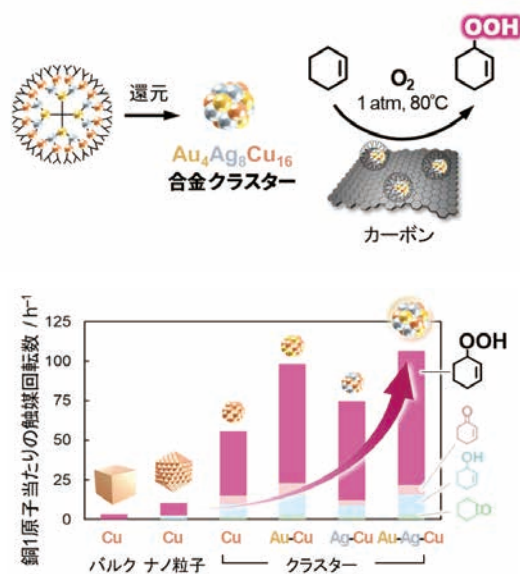


図9 金-銀-銅三元合金クラスターを触媒としたオレフィンのヒドロペルオキシ化反応(上)。クラスターのサイズを小さくするほど、また他の元素と合金化するほど活性が向上していくことが分かる(下)<sup>18)</sup>。

ベースとして構築されているため、従来法に比べて非常に汎用性の高い手法であることが特徴で、これまで手の届かなかった自在なクラスター合成を可能にした。実際に、クラスターの原子数や元素組成の制御が実現したことで初めて系統的な実験検討が可能になり、これまで知られていなかったクラスターが持つ様々な性質・現象の発見に繋がった。中でも、本稿で紹介した二種類以上の元素を含む合金クラスターはほとんど報告例がない未開拓の物質群であり、今後、クラスター化学における学理構築に向けた新たな足掛かりが得られると期待される。また、これまでのクラスター化学ではその実験検討の難しさから、クラスター構造や物性に関する理論予測が先行して報告されるケースも多く見られていた<sup>3,6,19,20)</sup>。このような理論予測されたクラスターについて本手法が実験実証の一端を担うことができれば、現状のクラスター研究をさらに加速することができると期待している。

#### 参考文献

- 1) K. Hosokawa, M. Naito, K. Nogi, T. Yokoyama, in *Nanoparticle Technology Handbook 2nd ed.* (Elsevier, Amsterdam, 2012).
- 2) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **16**, 405-408 (1987).
- 3) A. C. Reber, S. N. Khanna, A. W. Castleman, in *Chapter 9 - Superatoms: from motifs to materials, Science and Technology of Atomic, Molecular, Condensed Matter & Biological Systems*, P. Jena, A. W. Castleman Eds. (Elsevier, 2010) vol. 1, pp365-381.
- 4) J. Nishigaki, K. Koyasu, T. Tsukuda, *Chem. Rec.* **14**, 897-909 (2014).
- 5) T. Tsukamoto, T. Kambe, A. Nakao, T. Imaoka, K. Yamamoto, *Nat. Commun.* **9**, 3873 (2018).
- 6) T. Tsukamoto, T. Kambe, T. Imaoka, K. Yamamoto, *Nat. Rev. Chem.* **5**, 338-347 (2021).
- 7) K. Yamamoto, M. Higuchi, S. Shiki, M. Tsuruta, H. Chiba, *Nature* **415**, 509-511 (2002).
- 8) N. Satoh, T. Nakashima, K. Kamikura, K. Yamamoto, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 106-111 (2008).
- 9) M. Huda, K. Minamisawa, T. Tsukamoto, M. Tanabe, K. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 1002 - 1006 (2018).
- 10) T. Tsukamoto, A. Kuzume, M. Nagasaka, T. Kambe, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 19078-19084 (2020).
- 11) P.-C. Chen, M. Liu, J. S. Du, B. Meckes, S. Wang, H. Lin, V. P. Dravid, C. Wolverton, C. A. Mirkin, *Science* **363**, 959-964 (2019).
- 12) Y. Yao, Z. Huang, P. Xie, S. D. Lacey, R. J. Jacob, H. Xie, F. Chen, A. Nie, T. Pu, M. Rehwoldt, D. Yu, M. R. Zachariah, C. Wang, R. Shahbazian-Yassar, J. Li, L. Hu, *Science* **359**, 1489 - 1494 (2018).
- 13) A. Kuzume, M. Ozawa, Y. Tang, Y. Yamada, N. Haruta, K. Yamamoto, *Sci. Adv.* **5**, eaax6455 (2019).
- 14) K. Sonobe, M. Tanabe, K. Yamamoto, *ACS Nano* **14**, 1804-1810 (2020).
- 15) Y. Inomata, K. Albrecht, K. Yamamoto, *ACS Catal.* **8**, 451-456 (2018).
- 16) T. Imaoka, H. Kitazawa, W.-J. Chun, K. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 9810-9815 (2015).
- 17) K. Yamamoto, T. Imaoka, W.-J. Chun, O. Enoki, H. Katoh, M. Takenaga, A. Sono, *Nat. Chem.*, **1**, 397-402 (2009).
- 18) T. Moriai, T. Tsukamoto, M. Tanabe, T. Kambe, K. Yamamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 23051-23055 (2020).
- 19) T. Tsukamoto, N. Haruta, T. Kambe, A. Kuzume, K. Yamamoto, *Nat. Commun.* **10**, 3727 (2019).
- 20) N. Haruta, T. Tsukamoto, A. Kuzume, T. Kambe, K. Yamamoto, *Nat. Commun.* **9**, 3758 (2018).

## 04 おわりに

以上のように、本稿ではクラスターの精密合成に向けた新しい手法開発と、クラスターの物性検討や機能開拓について紹介してきた。アトムハイブリッド法は、錯体化学の基礎的な原理を