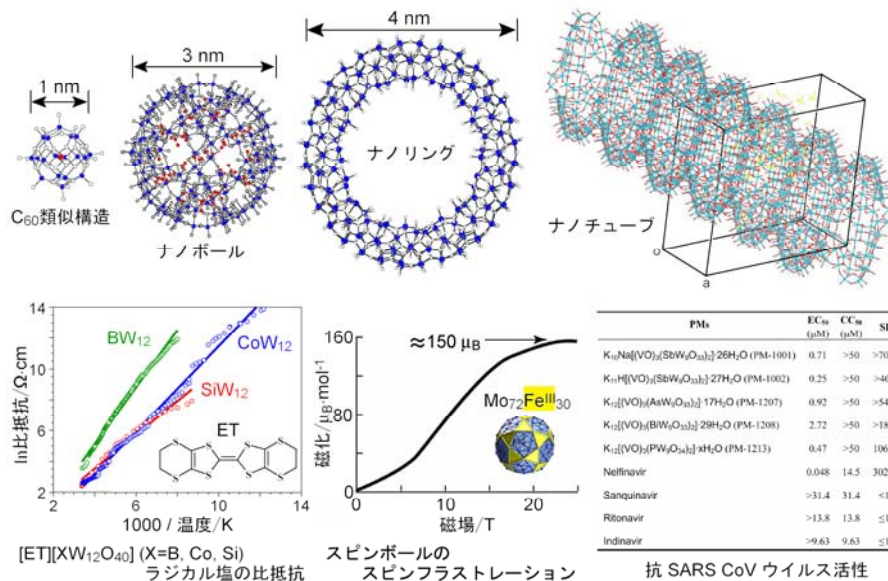


ディビジョン番号	14
ディビジョン名	ナノテク・材料化学

大項目	1. ナノ物質
中項目	1-2. 無機材料、金属材料
小項目	1-2-7. クラスタ

<p>概要（200字以内）</p> <p>金属原子の d 原子軌道と酸素の 2p 原子軌道との結合から成るポリ酸の構造化学の近年の発展は著しく、新規特異（殊）構造と物性に関する基礎的研究が世界的に非常に活発である。また、絶縁体から超伝導体までの電気的、磁氣的性質を用いた金属酸化物デバイスが現代工業社会の根幹を成している事実から予測されるように、金属酸化物クラスターであるポリ酸を次世代ナノ産業の根幹物質として位置づけた応用研究がますます重要となっている（図 1）。</p>	
<p>現状と最前線</p>	
<p>1. 特異（殊）構造の創製と構造化学</p> <p><math>V^{IV}/V^V</math>、<math>Mo^V/Mo^VI</math> 混合原子価状態のポリ酸の中でナノサイズの球状、リング構造の化合物が見出され新規機能の発現が期待されている。たとえば <math>V</math> の場合、球体閉核構造の中心に小分子としてのアニオン（例：<math>[V_{22}O_{34}(MoO_4)]^{8-}(D_{2d}[V_{22}O_{34}])</math>殻）、中性分子（例：<math>[V_{18}O_{42}(H_2O)]^{13-}(D_{4d}[V_{18}O_{42}])</math>殻）がテンプレートとして取り込まれた <math>C_{60}</math>、<math>C_{70}</math> フラーレン類似構造が得られた。<math>Mo</math> の場合、車のタイヤ構造をした外径および内径がそれぞれ 3-4、2-3nm の <math>Mo</math> ブルーナノリング（例：<math>[Mo^V_{28}Mo^VI_{126}O_{462}H_{28}(H_2O)_{70}] \cdot 156.5H_2O</math> (<math>\{Mo_{154}\}</math>)) や 2.5-3 nm 径のナノボール（例：<math>[Mo_{132}O_{372}(CH_3CO_2)_{30}(H_2O)_{72}]^{42-}</math> (<math>\{Mo_{132}\}</math>)) が見出された。<math>Mo</math> ブルーナノリングの内径に有機化合物の配位結合や希土類イオン (<math>Ln^{3+}</math>) やその他の遷移金属イオンの置換が可能であって、前者では内径が hydrophobic となり後者では歪んだリング（例えば楕円）を与えた。さらには隣接リング分子間の脱水縮合によるリングのチェーン、チューブ構造も見出された（例：<math>\{Mo_{154}\}_n</math>）。また Keggin 構造に代表される <math>Nb^V</math> のポリ酸の合成化学も展開された。</p> <p>2. 物性化学と応用</p> <p>主に Lindqvist, Keggin, Dawson 構造の一部が欠損した構造のポリ酸と有機物分子や遷移金属あるいは希土類金属イオンなど機能発現グループとの組み合わせによる無機/有機および混合金属ポリ酸が多数創製され多くの物性発現が見出された。たとえば半導体、金属的性質のポリ酸複合体の合成と電気伝導の分子論的解明、1次元および2次元ホトクロミック、エレクトロクロミック、発光素子としてのポリ酸と Langmuir-Blodgett 膜の作成、第二高調波の発生、ポリ酸結晶格子中の水分子クラスター構造の解明とイオン透過性、分子磁性体（量子/古典の境界領域のナノスピンドルクラスタの分子磁性の解明を目的として Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用、強磁性、反強磁性と分子構造との関連性）の開発、アルカン、アルケンの酸素酸化、エポキシ化と反応中間体モデル化合物の合成、無機医薬の開発を目指した apoptosis と</p>	

autophagy の誘導による抗腫瘍活性、吸着阻害あるいは protease 阻害による抗 RNA-ウイルス活性、*mecA* 遺伝子による mRNA の発現抑制による抗 MRSA, VRSA バクテリア活性などが挙げられる。



引用文献

- 1) T. Yamase and M. T. Pope, (Eds.), *Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design*, Kluwer Academic/Plenum Pubs., (2002)
- 2) J. J. Borrás-Alamenar, E. Coronado, A. Müller, and M. T. Pope (Eds.), *Polyoxometalate Molecular Science, NATO Science series*; Kluwer Academic Publishers, (2003).

### 将来予測と方向性

ポリ酸の分子設計が可能になりつつあり今後、サイズ、形状制御に関する合成化学がますます盛んになるであろう。ポリ酸が電子材料、触媒、分析化学、(光)物性材料、光学材料、医薬(抗腫瘍剤、抗ウイルス剤、抗バクテリア剤)等と広く応用範囲が及ぶのは他の無機化合物には類を見ない多岐に及ぶ構造、ポリ酸骨格を形成し得る金属原子の多様性と数の多さに基づいている。それ故、ポリ酸は d-p, f-p 電子軌道間相互作用から派生する種々の物性の分子論的解明を行う絶好のモデル化合物となりその化学は基礎科学としても重要である。ポリ酸をベースとした分子素子の組み合わせによる分子機械の創製を視野に入れた研究がポストシリコンの基盤材料の確立と次世代産業の創造につながるであろう。

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

自己集合化反応とテンプレート交換反応の解明、10-100 nm サイズの discrete ポリ酸の合成化学、均一なポリ酸/高分子バインダー複合フィルムの製造技術の確立と機械的に丈夫でサイズの大きい(10mm 角程度)ポリ酸単結晶の育成、W<sup>VI</sup>/W<sup>VI</sup> 混合原子価状態のポリ酸超分子の化学、Al, Ge, Sn, Ta のポリ酸の化学

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

ポリ酸光触媒の分光増感と水の完全光分解、ポリ酸超伝導体、ブロッキング温度の高いポリ酸分子磁性体、Upconversion 機能をもつポリ酸光変調素子、ポリ酸医薬の実現

キーワード

酸化物クラスター分子、ナノリング、分子素子、自己集合、無機医薬

(執筆者：山瀬利博)