

「無」機の境地はあるのか？ 酸化物を超えて

陰山 洋

京都大学工学研究科物質エネルギー化学専攻 教授



ここ1ヵ月、西日本集中豪雨、全国的な猛暑、逆向き台風と自然の猛威に圧倒されている。地球温暖化を考えると、今後、ますます翻弄されそう。大国に揺さぶられる国際情勢や景気、我が国の研究予算の一極集中をみても、弱者、少数派にはやりにくい時代に思える。かくいう私の専門の固体化学は、物理はもちろん化学の中でもマイノリティだ。ただ、マイノリティだからこそ見えること、できることもある。

物理における新物質

1986年に発見された高温超伝導は、碁盤の目状（正方格子；図1a）に並んだ Cu^{2+} が舞台だ。新超伝導体の発見に憧れ、化学教室の小菅皓二先生の研究室に入ったが、さしたる成果も挙げられずM2のときにテーマ変更を勧められた。テーマ探しに3年掛かったが、三角格子（図1b）をもつコバルト酸化物に新奇な磁性を見つけた。少し有頂天になっていた私に対し、小菅先生は「物理屋が面白いと言ったことを鵜呑みにするようでは駄目だ」と苦言を呈された。物理で扱うのは、無限の格子点からなる結晶における無数の電子が織りなす現象である。

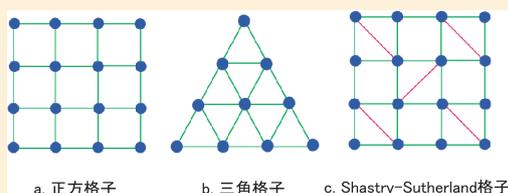


図1 無機物に現れる格子の例

固体電子論に基づく最先端の物理に化学の学生がついていくのは容易ではない。先生の戒めを「化学の人間でも面白いとわかる物理現象は真に重要である」と翻訳して自分への教訓とした。

学位取得後、東大物性研の上田 寛先生に助手としてお世話になった。着任後、新テーマが見つかるまでの繋ぎとして、層状物質 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ の物性を調べた。D2の夏に文献で見つけた物質で、幾つかの測定からヒットしそうな気配はあったが決定打はなかった。しかし、物性研での最初の実験の結果（飽和磁化の1/4と1/8に現れた磁化のプラトー）はホームラン級だった¹⁾。XYプロッターに描き出されたデータ（磁化 vs 磁場）は巨視的な量子現象そのものだった。その後、 $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ はShastry-Sutherland模型²⁾を実現する物質であることがわかった。1981年に考察された格子（図1c）は、正方格子（図1a）に周期的に対角線を入れたもので、厳密な基底状態をもつのが特徴である。量子多体系が厳密解をもつと聞くと化学者には理解不能に思えるが、この模型は幾何学的要因（隣接するダイマー（図中の赤線）の直交性）により、ダイマー間の成分が0になるため、ダイマー—重項（ $S=0$ ）の直積がそのまま厳密な固有関数になる。つまり、水素分子の基底状態がわかる学部生でも解ける問題である。この「新物質」の発見は、幸い大きな注目を集め、結局、助手の5年間は単結晶育成と物性測定に明け暮れた。*Phys. Rev. Lett.* 誌9報、*Science* 誌1報を含む多くの成果となった。

一方で、物理分野で固体化学者は必要とされるが、実はあまり評価されていないと感ずることがあった。物理でいう「新物質」は、「新しい物理を提供する物質」のことであり、既知でもよい。物理学者たちは、物質自体より新しい物理現象や概念に「共鳴」する。しかし、共鳴は時に難しく無理にすると教訓に反する。次第に化学者と一緒になにかを共鳴したいと願うようになった。

化学者との“共鳴”

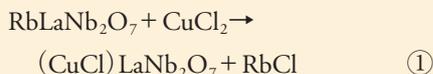
図1のほかにもいろいろな魅力的な格子



かげやま・ひろし

京都大学大学院工学研究科教授。1998年同大学院理学研究科化学専攻博士後期課程修了。博士(理学)。同年東京大学物性研究所助手、2003年京都大学大学院理学研究科化学専攻助教授、07年同准教授、10年より現職。京都大学物質・細胞統合システム拠点・連携教授を兼任。専門：固体化学。16年より、新学術領域研究「複合アニオン化合物の創製と新機能」の領域代表。

があるが、データベースが普及し既存物質は誰でも探せるようになり、同じやり方ではいずれ負けるといった。そんな折、層状ペロブスカイト酸化物へのイオン交換反応(下式①)により $\text{Cu}^{2+}(S=1/2)$ 正方格子(図1a)を挿入した米国ニューオーリンズ大の John B. Wiley 教授の論文に出会った³⁾。

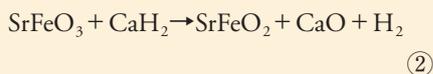


非磁性体の中に磁性格子を「設計」したことに感動した。2ヵ月だけ Wiley 研に滞在する機会を得て、トポケミカル反応の基本的な考えを教わった。2003年に、吉村一良先生が継がれた研究室に戻って以来、反応①を一般化し、スピン数、次元性等をパラメータとした物性開拓を行った。揺らいだスピン状態を示した最初の論文に対し日本物理学会から注目論文賞をいただいた⁴⁾。

しかし、化学者面で講演した後に、多孔材料で著名な先生から、「陰山さんの合成は Wiley のものと同じでしょう。物理では電子の電荷・スピン・軌道など物質の“内部自由度”を扱うけど、化学では主にイオン・原子・分子を操作した反応を見るのですよ」と言われた。その頃に読んだ R. Hoffmann の著書“Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures”の「固体化学者が化学者の中で孤立するのは化学結合を無視するからだ」の一文も印象に残った(図1の磁性イオン(青丸)を結ぶ実線は化学結合ではない!)。こうして「化学者と“共鳴”するには反応と化学結合を意識する」が新たな教訓となった。

酸化物の配位制御

オリジナルの物質を目指して試行錯誤するうち、初の博士課程学生の上本吉廣君(現 NIMS)とインターンで来日した Cedric Tassel 君(現准教授)が、低温還元反応



により平面四配位の鉄酸化物を合成した(図2)。論文は *Nature* 誌に直ちに受理された⁵⁾。38歳で化学デビューした私の名刺がわりの物質となった。幽霊会員だった日本

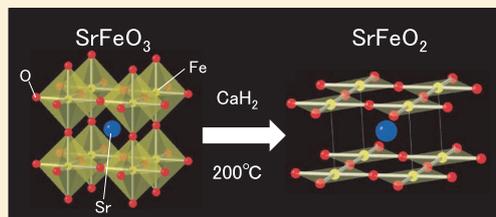


図2 平面四配位の鉄酸化物の合成

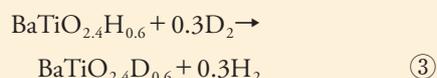
化学会の年会も2008年から参加するようになった(逆に物理学会にはあまり参加しなくなった)。SrFeO₂は、金属絶縁体転移のほか四配位金属として初めてスピン転移を示すなど新たな機能も発現した⁶⁾。

次いで、同様の反応を BaTiO₃ に施したところ、酸素が一部ヒドリド(H⁻)に置換した酸水素化物 BaTiO_{2.4}H_{0.6}(図3a)が得られた⁷⁾。高温反応では酸化物の配位構造は制御しようもないが、上記の鉄やチタンの例では(錯体化学では当然の)配位構造の制御に基づいた機能創製が可能である。このような配位重視の考え方は、固体化学の新しい潮流になってきている。

酸水素化物中の H⁻ の反応

2010年に工学研究科に教授の職を得た。同じ京大でも理学とは風土がかなり違ったが、化学系専攻が6つあることは魅力に映った。電池、触媒、分析、ガラス等の応用を指向した研究室が多く、陰山研発の「新物質」を活かしたいと思った。

ほぼ不発だったが、1つのお試し実験が新たな道を拓いた。BaTiO_{2.4}H_{0.6}の H⁻ が触媒サイトとなるかとも思い、同専攻で触媒が専門の井上正志教授(現名誉教授)の部屋に伺った。前向きな言葉はなかったが「十何年も使わずに眠っている重水素ボンベがあるから使ったら」と提案された。とりあえず、D₂流中で BaTiO_{2.4}H_{0.6} を昇温したところ、約400℃で HD が検出された。意味はその日のうちにわかった。間接的ではあるものの、酸水素化物において H⁻ の伝導(拡散)を実証した初の例となった⁷⁾。この反応



(図3b)は安定な酸化物でも H⁻ が導入され

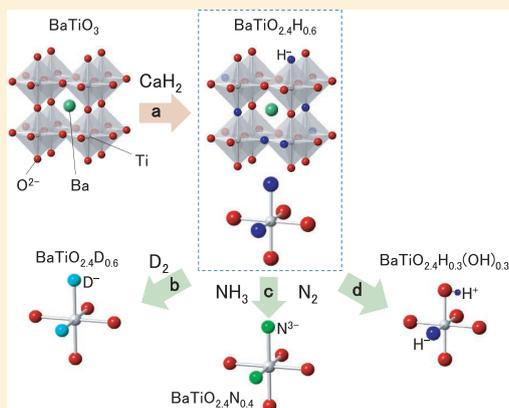
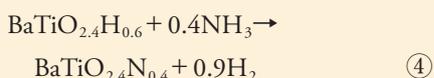


図3 H⁻の活性を利用したアニオン交換反応

ると活性化されることを示唆する。ならば、D₂の代わりにほかのガス種を使ったら新しい反応は起こせないか。目の前に最高のネタがあった。一期生の竹入史隆君（現分子研）とポストクの矢島 健さん（現東大）に酸窒化物の開発を頼んでいたが、2年間失敗を繰り返していた。酸窒化物合成には一般に1000℃程度のNH₃処理が必要だが、危険な上に制御困難である。ところが、酸水素化物を前駆体にしたとたん次式の反応



が300℃であつという間に進行した（図3c）⁸⁾。BaTiO₃では全く反応しない。余談だがこの図のように金属の配位を強調すると異分野の化学者にも反応をイメージしてもらいやすい（ただし弊害もある。無機反応で重要なイオン拡散が見えなくなる）。

反応④には続きがある。耐压性の電気炉を設計した三期生の増田直也君が「NH₃の代わりに高圧N₂下で反応④を試したい」と提案した。50気圧で実験成功を示唆するデータを見たときは、高圧には魔力があると妙に納得したが、後に常圧でも同反応が起こった⁹⁾。窒素分子の三重結合を切断した主役はあくまでヒドリドだったのだ。

H⁻の高い活性は酸化物にはない新たな機能を生むことが、小林洋治准教授により見いだされた。H₂とN₂を同時に流すと触媒的にNH₃が生成した¹⁰⁾。TiはNとの結合エネルギーが強すぎる（+481 kJ/mol）ため触媒には不適とされていたが、この結果

は、H⁻の導入がスケーリング則（Volcanoプロット）をも打ち破れることを意味する。

この他、酸水素化物から二段階反応を経由しH⁻とH⁺を同一物質内で共存させることにも成功した（図3d）⁹⁾。有機化学のFrustrated Lewis Pairになぞらえられるため、新たなフロンティアがあるかもしれない。

複合アニオン化合物へ —Mixed is Different—

酸水素化物に限らず、複数の配位子をもつ酸化物、複合アニオン化合物は次世代機能材料の候補である。2016年に新学術領域研究が始まって以来急速に発展しつつある¹¹⁾。代表として痛感するのは、細分化した分野の融合の必要性だ。また、マイノリティとして世界を旅した（物理、化学両方を見た）からこそ見えたことは多い。物質に分野名はついてない。物質は1つである。

低すぎる無機固体の設計性向上と反応の理解は今後の大きな課題だ。ところで、有機化学に比べ無機化学は名前が損していると長年思っていたが、最近そうではないと思えてきた。無機物の反応では無数の原子を相手にするのだから、それらと格闘するうちは太刀打ちできない。無になった境地で扱えるのが「無」機物ではないか。その日は来るのか。相国寺の十牛図しょうこくじ じゅうぎゅうずを見ると気は遠くなるが、匙を投げているわけではない。例えば、巨視的な数の原子が一斉に状態を変える相転移現象は利用できないか。

最後に、夢に向かって邁進している学生さんやスタッフ、夢を支えてくれている秘書さん、家族に感謝したい。

- 1) H. Kageyama et al., *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 3168.
- 2) B. S. Shastry, B. Sutherland, *Physica B* **1981**, 108, 1069.
- 3) T. A. Kodenkandath et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10743.
- 4) H. Kageyama et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **2005**, 74, 1702.
- 5) Y. Tsujimoto et al., *Nature* **2007**, 450, 1062.
- 6) T. Kawakami et al., *Nat. Chem.* **2009**, 1, 371.
- 7) Y. Kobayashi et al., *Nat. Mater.* **2012**, 11, 507.
- 8) T. Yajima et al., *Nat. Chem.* **2015**, 7, 1017.
- 9) N. Masuda et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 15315.
- 10) Y. Kobayashi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 18725.
- 11) H. Kageyama et al., *Nat. Commun.* **2018**, 9, 772.

© 2018 The Chemical Society of Japan