

球状の多核金属錯体からなるイオン性固体の機能



研究室紹介

吉 成 信 人*

Functionality of ionic solids based on spherical multimetallic complexes

Key Words : Coordination Chemistry; Ionic Conductivity; Crystal Soaking Methods

はじめに

昨年度、大阪大学大学院理学研究科化学専攻無機化学講座の教授職を拝命し、歴史ある錯体化学研究室を引き継ぐことになりました。当研究室は、理学部化学科第五講座の榎田龍太郎教授の門下生である山田祥一郎教授を初代教授として旧教養部化学教室に設置された研究室であり、久司佳彦教授、今野巧教授により運営されてきました。久司先生の時代に教養部解体に伴い理学部無機化学講座に合流しており、現在は化学専攻の基幹研究室の一員となっております。私は今野先生の研究室にて学位を取得し、以来、助教、講師、准教授を経て、吉田将己准教授とゲーザーン助教の助けを受けながら研究室運営を進めています。

私が助教として本格的な研究を開始した頃、錯体化学研究室では、錯体配位子法を用いた硫黄架橋多核錯体の合成と立体化学研究を主な研究対象としており、新しい異種金属錯体の合成が精力的に進められていました。大型放射光施設の利用を開始し、高難易度の結晶構造解析が可能となった頃、一部の分子サイズが大きい錯体について、立方晶系や六方晶系などの高対称な結晶格子が高頻度で現れることに気づきました。これは、金属錯体が大きくなると、充填密度を最大化するために最密充填に近い格子配列を取る傾向にあるためであると推測しました。この直感を元に、球状の多核金属錯体の作る集積固体

を「多核錯体集積体」と命名し、高対称な結晶性材料としての機能探索を開始しました。本稿では、当研究室で開発された多核錯体集積体のうち、水和カリウム (K^+) イオンがイオン伝導種となる全く新しい室温超イオン伝導体 (K-NCIS) ^(1,2) について紹介します。

金属錯体が形成する間隙空間

まず、K-NCIS の発見の基盤となった私たちの材料開発の考え方をご紹介します。結晶格子を構成する原子やイオンの配列には、常に隙間が生じます。最も密な構造とされる面心立方格子でも、充填率は最大74%であり、約4分の1は空隙です。このような空間を活用する材料として、たとえばパラジウムは水素分子を原子に解離し、結晶格子内に取り込む性質があり、水素ガスの精製に利用されています。しかし、このような原子レベルの構造では隙間が小さく、取り込めるゲストのサイズに限界があります。そこで私たちは、比較的大きな球状分子か

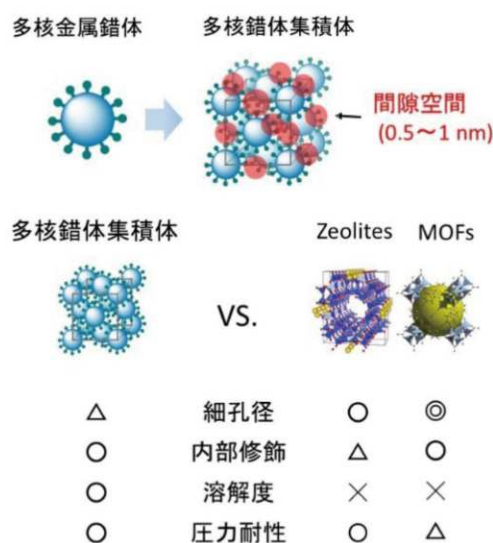


図1. 多核錯体集積体の概念と特徴



* Nobuto YOSHINARI

1982年9月生まれ
大阪大学 大学院理学研究科 化学専攻
博士後期課程 (2010年)
現在、大阪大学 大学院理学研究科
化学専攻 教授 博士 (理学)
専門/錯体化学
TEL : 06-6850-5786
FAX : 06-6850-5766
E-mail : nobuto@chem.sci.osaka-u.ac.jp

らなる多核錯体集積体であれば、分子サイズのゲストが侵入しうる多孔性材料となりうると考えました。多核錯体は剛体構造のため高い圧力耐性を持ち、配位子の選択により内部表面の性質も調整可能です。また、分子性材料であるため溶媒への溶解も可能です (図1)。

水和カリウム超イオン伝導体の発見

多核錯体集積体の候補を探索する中で、L-システインを配位子とするロジウム-亜鉛八核錯体 ($[\text{Rh}_4\text{Zn}_4(\text{L-cys})\text{O}]^{6-}; [1]^{6-}$) (図2上左) に注目しました。この錯体は1990年代に今野らにより合成法が報告されていましたが、結晶化には至っていませんでした。⁽³⁾ 三次元モデルでは直径が約1.6 nmと、一般的な単原子アニオンよりも大きく、さらに6価のアニオンであることから、陽イオンを収蔵できる材料になると考えました。私たちは、この錯体のアルカリ金属塩すべてが立方晶系の $P2_13$ 空間群に属し、同型構造であることを確認しました。

錯体は球状で、表面に12個のカルボキシレート基とアミノ基を持つため、高い親水性を示します。これらの分子は面心立方格子状に配列し、N-H...O水素結合によって構造が安定化しています (図2上右)。結晶格子には球充填細孔が広く分布しており、水分子とアルカリ金属イオンで満たされています。

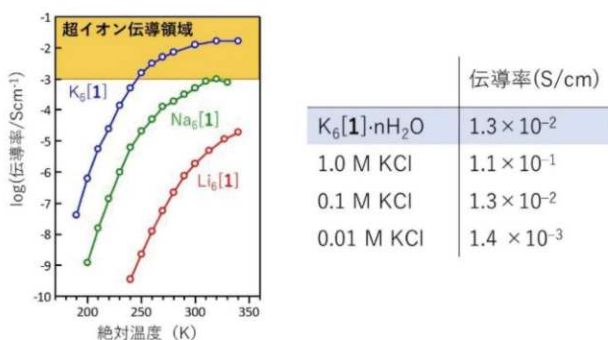
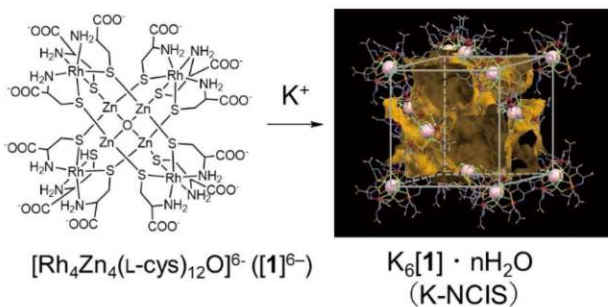


図2. (上) K-NCISの構造と(下)イオン伝導度

X線測定を100 Kで行ってもアルカリ金属イオンの位置は定まらず、高い運動性が示唆されました。

190 Kから340 Kの範囲で固体イオン伝導率を測定した結果、カリウム塩は、240 Kで超イオン伝導レベル (10^{-3} S/cm) を突破し、300 Kでは 1.3×10^{-2} S/cm と高い伝導率を示しました (図2下)。これは水和カリウムイオンが結晶水の間を移動することで実現されていると考えられ、0.1 M KCl水溶液に匹敵する性能です。さらに氷点下でも高い伝導性を維持しています。これはナノ空間に存在する水が凍らず液体状態を保つ「ナノ構造水」の効果が寄与していると推定しています。

K-NCISにおける伝導種の決定と伝導機構

K-NCISのように多くの水分子を含む材料では、水素イオン (H^+) が伝導種である可能性を考慮する必要があります。そこで、 H^+ ノンブロッキング電極である PtC/ H_2 を用いたインピーダンス測定を行ったところ、 H^+ の関与はごくわずかであることが分かりました。次に、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ に対する固体 NMR 測定を実施し、拡散係数から算出した伝導率が実測値とよく一致しました。また、K-NCISと Na-NCISのヘテロ接合ペレットを使った拡散実験では、拡散定数が NMR 由来の値と一致し、アルカリ金属イオンが主な伝導種であることが確認されました。これらの結果から、K-NCISにおける伝導イオンは水和カリウムイオンであると結論づけました。

K-NCISの結晶構造を詳しく分析すると、イオンの通過する経路が水和カリウムイオンの直径よりも狭く、イオンがそのままでは通れないことが分かりました。そのため、 K^+ イオンは部分的に脱水和し、錯体表面のカルボキシル基と結合交換しながら移動していると考えられます (図3)。このような機構は、

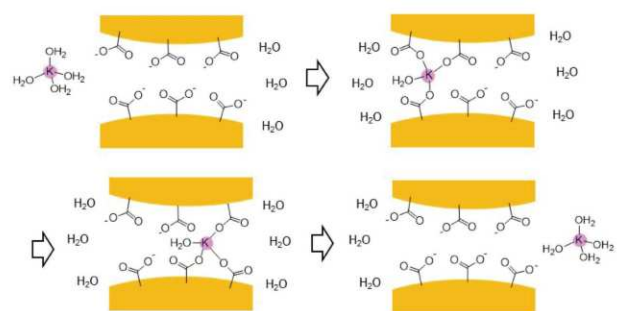


図3. K-NCISにおける K^+ イオン輸送反応の模式図 (黄色は $[1]^{6-}$ の表面部分)。

天然のカリウムイオンチャンネルに似ており、K-NCISはその構造を模倣した初の結晶性材料と言えます。

K-NCISを用いた希土類クラスターの簡便合成

K-NCISは、移動性の高い K^+ イオンを持つため、他の陽イオンと容易に交換が可能です。たとえば、K-NCISを酢酸ナトリウム水溶液に浸すと、数分で全ての K^+ が Na^+ に置き換わり、Na-NCISへと変化します。この変換は、結晶構造を保ったまま進行する単結晶-単結晶変換です。

また、希土類イオンとの交換も可能で、13種類の希土類酢酸塩を使った実験では、たとえば Er^{3+} イオンが1週間で結晶中に約4.6個取り込まれることが確認されました。 Er^{3+} イオンを取り込んだ後の結晶は単結晶性を保っていたため、放射光を用いて単結晶X線構造解析を行いました。その結果、K-NCISの面心立方格子構造を維持しつつ、空間には4つの Er^{3+} イオンと4つの水酸化イオンからなるキューバン型クラスター ($[Er_4(OH)_4(OAc)_3]^{5+}$) が形成されていることがわかりました。このクラスターは結晶内で自発的に組み上がったと考えられ、4つの Er^{3+} のうち3つは、錯体アニオン $[1]^{6-}$ のカルボキシ基と配位しており、結果として $[1]^{6-}$ と希土類クラスターが連結した配位高分子構造が形成されています。⁽⁴⁾ 希土類水酸化物は構造制御が困難な化合物として知られており、厳密な反応比制御とpH制御が不可欠とされてきました。一方、今回開発したK-NCISをつかった結晶内クラスター合成法は、ホストとなるK-NCISの結晶を希土類酢酸塩の溶液に浸すだけで簡単に合成できるものであり、革新的な合成手法であると言えます。

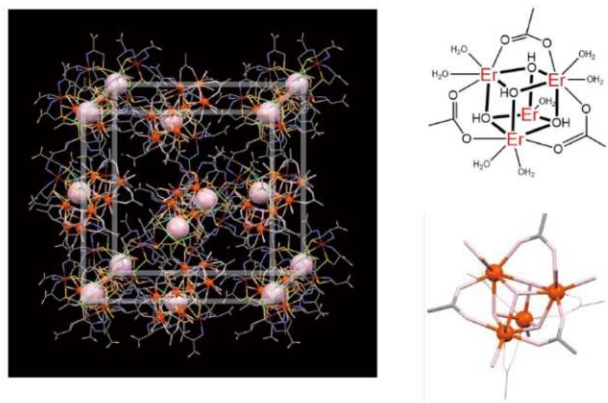


図4. 結晶格子中に形成された Er_4 クラスターの構造

最近、K-NCISのロジウムイオンの代わりにわずかにイオン半径の大きいイリジウムイオンを用いた結晶を合成して類似の反応を試したところ、間隙空間のサイズが広がり、クラスター合成に適用可能な希土類イオンの範囲が広がることが確認されました。⁽⁵⁾ このように、多核金属集積体の構造を調整することにより、化学反応の制御をも可能になる点がこの手法の利点と言えます。

おわりに

本稿では、水和カリウムイオンを伝導種とする超イオン伝導体K-NCISをご紹介しました。この固体は、単分散性と化学安定性を持つ球状の多核金属錯体 $[1]^{6-}$ が密に並んだ構造で、水分子が隙間を満たすことで高いイオン伝導性を示します。さらに、水を細孔内に閉じ込めることで -30°C 以下でも導電性を維持する特性もあります。

K-NCISに用いた錯体の表面には親水性のカルボキシレート基が多数存在し、これが高機能性の鍵となっていると考えられます。私たちはこのような構造を持つ金属錯体を金属-有機カルボン酸類(MOCs)と命名し、金属錯体に基づく新たな機能性固体材料群の開発を進めています。⁽⁶⁾

参考文献

- (1) N. Yoshinari, S. Yamashita, Y. Fukuda, Y. Nakazawa, T. Konno, *Chem. Sci.* 2019, 10, 587.
- (2) 今野巧、吉成信人、「イオン性固体」、WO/2018/079831.
- (3) T. Konno, K. Okamoto, J. Hidaka, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 538.
- (4) N. Yoshinari, N. Meundaeng, H. Tabe, Y. Yamada, S. Yamashita, Y. Nakazawa, T. Konno, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, 59, 18048.
- (5) S. Thammakan, N. Yoshinari, M. Tsuchikawa, A. Rujiwatra, T. Konno, *Inorg. Chem.* 2024, 63, 6239-6247.
- (6) N. Yoshinari, T. Konno, *Coord. Chem. Rev.* 2023, 474, 214850.