

各分野の元気度は？ 錯体化学

# 錯体化学は独創的研究の宝庫

— 今なお世界を先導する日本発の研究



北川 進

京都大学物質-細胞統合システム拠点

金属錯体は、d, f,  $\sigma$ ,  $\pi$ などの多彩な電子をもち、その電子およびスピン状態だけでなく、電子のだし入れ(酸化還元)に伴う電荷状態も多種多様である。これは金属錯体からつくられる物質が、電気、磁気、光機能、物質変換能に優れていることを意味している。実際、物質の変換、分離、貯蔵、運搬、またエネルギーの変換や貯蔵および情報の検出・貯蔵にかかわる物質の創出に貢献している。今日でも物質科学において金属錯体はますますその重要度を増し、注目を受けている。そして日本の錯体化学は20世紀初頭から100年の歴史があり、世界の錯体化学の発展に貢献してきたことはいまでもない。

## 錯体化学の無限のポテンシャル

錯体分子そのものがもつポテンシャルを開拓する研究として、太陽光エネルギーの有効利用や、化学エネルギーに変換する人工光合成の研究がある。光水素発生と二酸化炭素還元は人工光合成における二大ターゲットとして活発に研究されているが、双方とも、日本が世界をリードしている状況にある。単一分子で可視光を吸収し、水から水素を発生させる触媒は日本発の技術であり、世界中で多くの後続研究が行われた。均一系の二酸化炭素還元光触媒としては、日本人研究者により開発されたレニウム錯体が現在最高の量子効率を示している。また、人工光合成の根幹を担う酸素発生触媒の開発においても、日本人研究者が当該領域に多大な影響力をもち、領域の中枢を担っている。これらの研究分野は今般のエネルギー・環境問題の解決に資するものとして追い風で研究が進

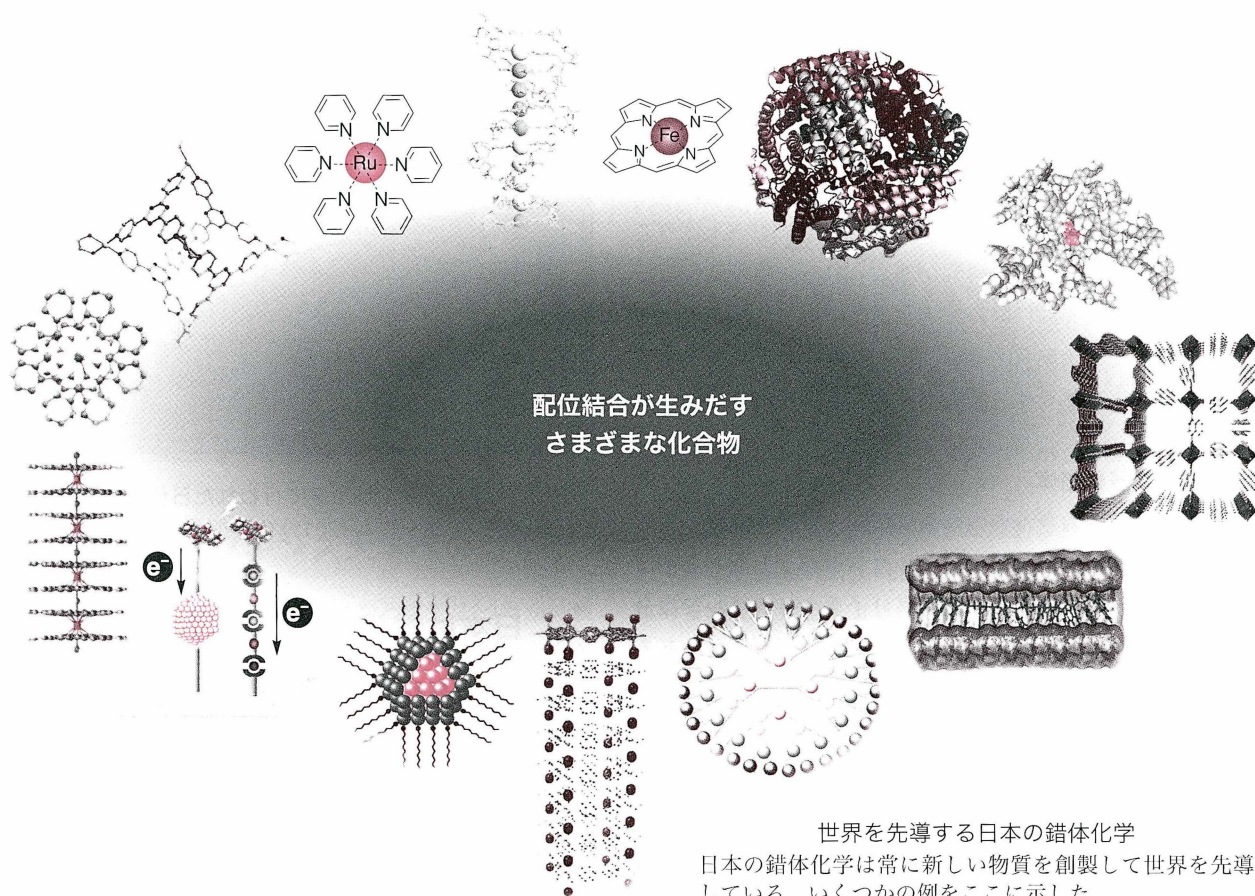
められており、若い人材も育ってきております。また活発化していくものと考えられる。さらに、これらの研究分野は化学反応を理解し、制御するうえで非常に重要である電子移動の基本的な機構の解明、理論構築なくして進展しえないが、日本はこの分野においても独創的に展開し、世界を先導している。

一方、電子のもつスピンに注目する錯体磁性体研究は、伝統的に日本の錯体化学が強い分野である。よく研究されたバルク磁石と異なり、分子サイズにおいても磁石の性質を示す分子量子磁石(単分子量子磁石と単次元鎖量子磁石)は錯体分子が見せる新しい物性の顔であり、物理学、材料科学を巻き込んで活発に展開が行われている。今後も日本の錯体化学は常に概念的に新しい磁性錯体の創出に貢献するものと期待される。

## 錯体化学, 21世紀の潮流は？

前世紀での錯体化学の主要な目的は新しい錯体分子の合成であったが、今世紀の潮流は、新しい錯体分子の合成だけでなく、数少ない分子種を用いて目的とする機能を、使用する環境にて安定的に動作する分子集積体をつくり上げることである。このことは、自然がわずかに20種類のアミノ酸を用いてきわめて構造が多様で優れた機能をもつタンパク質をつくり上げていることを考えれば容易に理解できる。今後、錯体化学において構造は「分子集積化」、機能は「統合・システム化」を目指していく。これを進めるうえで鍵となってくるのは、「配位結合」であろう。共有結合よりは弱い、水素結合よりずっと強い適度な結合エネルギーをもつ配位結合を駆使して生みだされる構造体は、その合理的設計と合成の容易さから自在に構築できる特徴をもつ。この配位結合を思いのまま

きたがわ・すすむ ● 京都大学物質-細胞統合システム拠点副拠点長、同教授、1979年京都大学大学院工学研究科博士課程修了、<研究テーマ>配位空間の化学、<趣味>読書、気楽なサイクリング



まに用いて機能性構造体を構築する化学は、日本がその研究初期の段階から独創的研究を生みだし、そして現在も世界を牽引している領域である。

2000年ごろから文部科学省研究費補助金による研究グループ〔特定領域研究「集積型金属錯体(領域代表者：伊藤 翼, 平成 11～14 年度)」, 「配位空間の化学(領域代表者：北川 進, 平成 16～19 年度)」, 新学術領域研究「配位プログラミング(領域代表者：西原 寛, 平成 21～25 年度)」〕が次つぎと立ち上がり、化学のみならず物理、生物、材料科学の研究者を組織して推進してきたこれらの錯体化学研究は、多くの若い研究者に刺激を与えながら今なお継続されている。以下にそれぞれの研究領域を概観してみよう。

### ●配位空間の化学

金属イオンがもつ立体構造と配位結合数の多様性を用いて、自己集成的にカプセル、カゴ状錯体を形成させる化学が展開されている。骨組みとして用いる有機分子をパネルに見立てると、幾何学的多面体が溶液中で組み上がり、そのカプセル

のなかで興味ある分子構造、反応が見いだされており、超分子化学の最先端を独走している。

一方、固体結晶に多数の規則的な細孔、チャンネルをもつ多孔性配位高分子(または金属-有機骨格体)の化学は現在、世界の研究者が最も注目する領域となっており、発足当初から日本人研究者がかかわり、現在も多大な影響を与え領域を先導している。この多孔性物質は、ゼオライトや活性炭のような既存材料とは異なり、結晶でありながらソフトな性質をもつユニークな物質として認識されており、日本の研究グループの独壇場となっている。これらナノ空間をもつ物質は、環境やエネルギー、生命活動にかかわる気体(CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NO など)の分離、貯蔵および変換を自在に操作できる新しい材料としておおいに期待されているばかりでなく、規則性細孔を用いる電子、電気、磁気デバイスへの応用や細胞・生命科学への応用などが期待されている。

### ●配位プログラミング

気体-固体および液体-固体界面は、分子やイオンなどの物

質だけでなく、電子、プロトンやエネルギーにおける流入、流出の境界線であり、基礎科学のみならず太陽電池、燃料電池、分子エレクトロニクス、スピントロニクスなどのデバイス分野においてもきわめて重要な研究対象である。この界面において配位化学を武器として、特異な物理・化学特性をもつ、機能階層的な超構造体を設計どおり精密に組み上げる方法「配位プログラミング」の研究が進められている。この方法を駆使して、各種界面に錯体分子素子を組織化して機能発現する精密超構造分子システムは、新しい現象だけでなくさまざまな物理、化学デバイス創出に大きく貢献するであろう。

### ●ハイブリッド化錯体

最後に紹介しておきたいのは金属錯体と有機、無機、生体関連物質とのハイブリッド化（ナノコンポジットなどと呼ばれる）である。有機高分子と配位高分子をナノレベルで複合化したハイブリッド型高分子の研究が活発に行われつつある。ナノ錯体粒子、ナノ金属粒子などと有機分子、高分子とのハイブリッド化、金属錯体とタンパク質のハイブリッド化など、極めて挑戦的、勇気のある研究が若手研究者から推進されつつあるのは注目に値する。

### ナノからメゾへ

後半に述べた構造体構築の化学は、ナノ領域（分子サイズレベル、0.5～10 nm）からメゾ領域（分子集合領域 10～100 nm）にフォーカスを移すことを意味する。いうまでもなく化学者になじみが深い「ナノ領域」と「バルク領域」のあいだには、メゾ領域という大きな未踏の大地が広がっている。多くの調節性のある細胞機能は、個々の分子の単なる衝突によって果たされるのではなく、たとえば遺伝子の転写（DNAを鋳型とした mRNA の合成）やシグナル伝達のように、10～100 nm というサイズ領域の分子集合体が担っていることが多い。このメゾ領域のサイエンスは細胞科学・化学・物理学・材料科学のすべての分野を巻き込み、今後も発展して行くと思われる。しかしながら、高度に発達した現代の科学技術においてもこのメゾ領域のサイエンスを極めることは容易ではない。それはこのような分子集合体を「つくる、観る、操作・制御する」ことが難しいからである。一方、錯体化学は金属イオン、有機分子の多様なコンポーネントを自在に使い、配位結合の支援のもと多彩なメゾスコピック構造体、機能体を生みだすと考えられ、この物質の他分野への目覚ましい波及効果が期待できるであろう。



フランス・レンヌで行われた日仏錯体化学シンポジウム(2011)の参加者

### 日本は情報発信・集約のセンター

最後に、日本の錯体化学の分野を世界的に先導する活発な研究者、グループが多く存在することによるメリットは若手にとってきわめて大きいことを述べておきたい。若手は日本ですでに高いサイエンスや研究姿勢、方法論に触れており、学位取得後の世界トップの研究者との交流は容易と思われる。また若手研究者においても、世界へ武者修行するときの容易さは推して知るべしである。さらに日本の錯体化学が先進であることは、学問だけでなく、世界の情報の発信と集約のセンターとなりうることでもある。とくにアジアの研究者を吸収するアジア錯体化学会議（Asian Conference on Coordination Chemistry；ACCC）組織化、先進国との二国間シンポジウムの開催など若手にとって自分の化学を磨くよい機会が多々与えられることなど、「強み」は日本に多くあるといえる。

CSJ

03

Novel Porous Materials

革新的な多孔質材料

——空間をもつ機能性物質の創成

日本化学会

【CSJカレントレビュー03】

**革新的な多孔質材料**

——空間をもつ機能性物質の創成

日本化学会【編】

B5判・220頁・定価3990円(税込)

金属錯体骨格をフレームワークとして用いるPCP/MOFやカーボンナノチューブなど、新しい空間をもつ材料の最新の研究を紹介。

化学同人