

特集

機能性金属錯体 懇談会の科学

概説：機能性金属錯体

東京理科大学 研究推進機構 総合研究院 教授 にしはら ひろし
西原 寛

金属と配位子からなる「金属錯体」は紀元前から染料などに利用されてきた。ただ、分子レベルで金属錯体が理解されたのは、1893年のWernerの「配位説」からである。その後130年の間に、金属錯体の科学は目覚ましく発展した。大発見の例として、1938年の樋田龍太郎による分光化学系列の提唱、1951年のフェロセンの発見、1953年のオレフィン重合反応のZiegler触媒の発見、1954年の田辺一菅野ダイアグラムの提案、1965年のWilkinson錯体(Rh)の発見がある。Werner型錯体に有機金属錯体が加わって新化合物が続々と合成され、それらの幾何構造や電子構造、物性、化学的性質、生体内での役割などが解き明かされてきた。現在、錯体の範疇は、単核錯体・複核錯体のような小分子だけではなく、クラスター錯体、一次元高分子錯体、 dendroliamer 錯体、超分子錯体、水素結合型錯体、多孔性配位高分子、配位ナノシートなどの巨大分子や無限構造体などへ拡大

している。そして、色素、発光材料、磁性材料、有機反応触媒、無機反応触媒、薬剤、センサー、エネルギー貯蔵、分析技術などへ応用されている。

近年の錯体化学の発展への我が国の貢献度は極めて高い。東京理科大学では、伝統的に理学部を中心に錯体化学を専門とする多くの錯体化学の研究者が活躍している。そこで、東京理科大学の研究者間の最新情報交換や共同研究を目的として、2020年度に理学部、薬学部、総合研究院の20名の教員からなる「機能性錯体化学懇談会」を発足した。本特集ではその懇談会メンバーが金属錯体のトピックスを解説する。その足がかりとして、機能性の観点から、近年の錯体化学の話題を取り上げる。

1) 幾何構造に関連する機能

金属錯体の特徴として、構造と性質のバリエーショ

ンの豊かさがあげられる。二配位直線形、四配位四面体形、四配位平面四角形、六配位八面体形などの中心金属周りの幾何構造は、金属の種類や酸化状態により、おおよそ決定される。したがって、金属と配位子の組合せで自在に分子やその集合体の形を制御できる。1995年に合成されたかご型錯体¹⁾や1997年に発見された多孔性高分子錯体²⁾は、金属イオンと架橋配位子の自己集合を利用して骨格内に空孔をもつ三次元構造を形成させており、その空孔のサイズや形状に合わせて、分子を選択的に内包できる。多孔性高分子錯体は、活性炭やゼオライトなどより付加価値の高いガス貯蔵材料としての機能性が注目されている³⁾。

2) 化学的性質に関連する機能性

生物には、窒素、酸素、水素、二酸化炭素、メタンなどの小分子と関わる酵素が存在し、重要な生体反応を担っている。その反応機構の解明や生体系を模倣した人工分子系の合成と反応開発などが進展してきた。例えば、室温、常圧で窒素分子から水（プロトン）と電子を用いてアンモニアを生成するニトロゲナーゼに関しては、1992年に窒素分子を活性化するFeMo補酵素の分子構造が明らかとなり⁴⁾、窒素固定反応の機構解明が行われている。その一方で、1967年に気体の窒素分子が金属（最初はCo）に配位した二窒素錯体が発見され⁵⁾、その後、プロトンとの反応でアンモニアが生成すること、2003年にはさらに還元剤（電子源）を加えると触媒的に窒素ガスからアンモニアが生成することが見出された⁶⁾。その後の研究で触媒反応のターンオーバー数（TON）が大幅に増加している⁷⁾。

3) 物理的性質に関連する機能性

遷移金属錯体は多重スピンの生成、可逆なレドックス反応、金属と配位子間の電荷移動遷移や発光特性など、様々なユニークな物性を示す。例えば、1993年に報告されたMnが12個のクラスター錯体は、磁性の二重安定性を示すため、単分子磁石と名づけられ⁸⁾、その後、2003年にはランタニド原子1個の錯体でも単分子磁石としての特性を示すことが発見された⁹⁾。レドックス錯体を π 共役分子でつなげた分子ワイヤは、長距離電子輸送特性を示すので、1990年代から分子エレクトロニクス分野への展開が行われている¹⁰⁾。また、金属錯体の光機能性に関しては、1991年にRuのポリピリジン錯体の強い光吸収を利用した色素

増感太陽電池が発表され¹¹⁾、1990年代後半からシクロメタレート型Ir錯体の高い発光量子収率を利用した有機ELの開発が行われている¹²⁾。光照射で色が変化するフォトクロミック特性を示す金属錯体については、光メモリ、光スイッチなどに利用されている¹³⁾。

4) 複合機能性

幾何構造、化学的性質、物理的性質が複合すると、より高次の機能を生み出すことができる。2013年に金属イオンと π 共役平面形配位子からなり、金属的な性質をもつ完全平面形の配位ナノシートが報告された。配位ナノシートは電極触媒やエネルギー材料として有用である¹⁴⁾。

以上のように、金属錯体の持つ多彩な機能性は、化学に留まらず、生物学や物理学、材料科学、エネルギー科学など他分野と関連しながら科学技術の革新をもたらしている。東京理科大学における機能性金属錯体の研究の新展開に注目していただきたい。

[参考文献]

- 1) M. Fujita *et al.*, *Nature* 1995, 378, 469.
- 2) M. Kondo *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997, 36, 1725.
- 3) S. Horike *et al.*, *Nature Mater.* 2022, 21, 983.
- 4) J. Kim and D. C. Rees, *Science* 1992, 257, 1677.
- 5) (a) A. Yamamoto *et al.*, *Chem. Commun.* 1967, 79.
(b) A. Misono *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1967, 40, 700.
- 6) D. V. Yandulov and R. R. Schrock, *Science* 2003, 301, 76.
- 7) Y. Ashida *et al.*, *Nature* 2019, 568, 536.
- 8) R. Sessoli *et al.*, *Nature* 1993, 365, 141.
- 9) N. Ishikawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 8694.
- 10) R. Sakamoto *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 7698.
- 11) B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature* 1991, 353, 737.
- 12) M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 4.
- 13) H. Maeda *et al.*, *Comprehensive Inorganic Chemistry III*, Vol. 8, pp 356–416, Oxford: Elsevier, 2023.
- 14) H. Maeda *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* 2022, 470, 214693.

