サイエンスへの招待

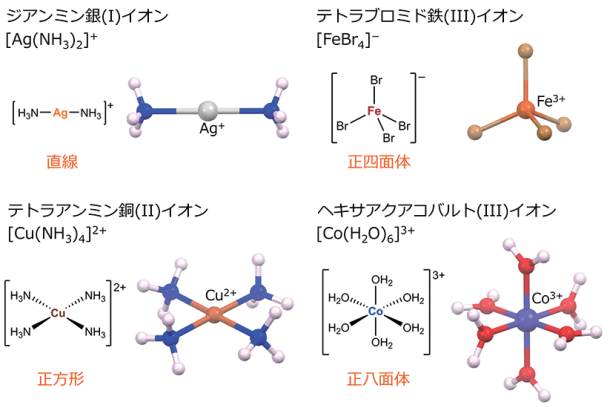
「“ローンペア”が造る配位高分子の変わったカタチ」

東京理科大学 理学部第一部 化学科 准教授 大坪 主弥（おおつぼ かずや）

1. はじめに ～金属錯体から配位高分子まで～

本題である化合物を紹介する前に，「金属錯体」と「配位高分子」について説明しておきたい．高校化学において，「錯イオン」という言葉が出てくる[1]．例えば，【図 1】に示すように，銀(I)イオン(Ag^+)にアンモニア(NH_3)が結合したジアンミン銀(I)イオン($[Ag(NH_3)_2]^+$)，Fe^{3+}イオンに臭化物イオン(Br^-)が結合したテトラブロミド鉄(III)イオン($[FeBr_4]^-$)，Cu^{2+}イオンにNH_3が結合したテトラアンミン銅(II)イオン($[Cu(NH_3)_4]^{2+}$)，Co^{3+}イオンに水(H_2O)が結合したヘキサアクアコバルト(III)イオン($[Co(H_2O)_6]^{3+}$)などがその代表例である．

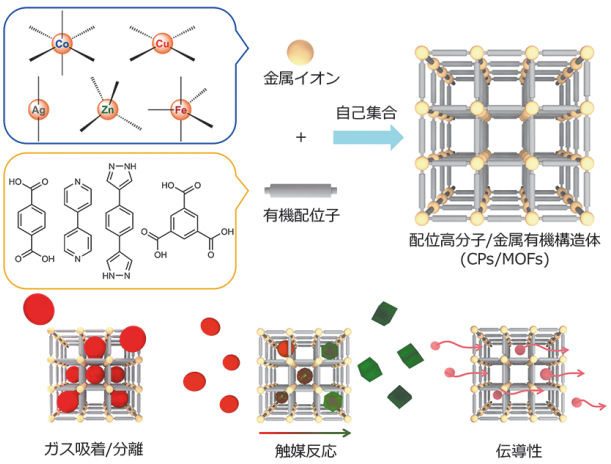
このように，金属イオンの周囲に陰イオンや分子が結合してできる化学種を「金属錯体」と呼び，その中で全体として電荷を持つものを特に「錯イオン」と呼ぶ．金属イオンと配位子はどのように結合しているのだろうか？これを理解するためには，ルイスの酸・塩基の考え方が便利である．ルイス酸とは「電子対を受け取る物質」，ルイス塩基とは「電子対を与える物質」である．金属イオンは一般に電子を受け取ることのできる空の電子軌道をもつためルイス酸として働く．一方，NH_3やH_2Oなどの配位子は，N 原子や O 原子上に非共有電子対（ローンペア）をもち，これを金属イオンに与えることができるためルイス塩基として働く．配位子から金属イオンへ電子対が供与されることによって形成される結合を「配位結合」と呼ぶ．



【図 1】 様々な錯イオンの例

金属錯体の面白さの一つは，中心金属イオンや配位子の種類に応じて，さまざまな形をつくることができる点である．例えば$[Ag(NH_3)_2]^+$では，Ag^+の両側に二つのNH_3が結合した 2 配位の直線構造をとる．一方で，4 配位の錯体には正四面体構造や正方形構造があり，6 配位の錯体では中心金属を六つの配位原子が取り囲む正八面体構造が代表的である．同じ「金属イオンと配位子からできた物質」であっても，中心金属イオンの種類，電子状態，配位子の種類などによって，好まれる配位数や配位様式は大きく変化する．この構造の多様性が金属錯体化学の重要な特徴である．

この金属錯体がもつ特徴をさらに発展させると，単独の錯イオンや錯体分子だけではなく，金属イオンと有機配位子を次々につないだ無限構造をつくることができる．それが「配位高分子（Coordination Polymers, CPs）金属有機構造体（Metal–Organic Frameworks, MOFs）」と呼ばれる物質である[2),3)]．CPs/MOFs では，様々な配位数/配位様式をもった金属イオンあるいは複数の金属イオンからなるユニットを，様々な幾何学的形状をもった有機配位子によって連結させることで生成する【図 2】．例えば，一つの金属イオンに複数の方向へ配位結合を形成できるような分子（有機配位子）を組み合わせると，「金属イオン―有機配位子―金属イオン―有機配位子……」という結合が繰り返されることでネットワーク構造（ジャングルジム構造）を形成できる．この反応は，とてもシンプルで，適切な金属イオンと有機配位子の組み合わせを溶液中で反応させると，配位結合の形成と解離を繰り返しながら，



【図 2】 配位高分子/金属有機構造体の特徴

より安定な組み合わせを選択して規則正しい構造が自発的に形成されるのである．このような現象は「自己集合」と呼ばれている．

特に三次元的なジャングルジム構造を設計すると，その内部にナノメートルサイズの規則的な小さな穴，すなわち「細孔」をつくることができる．これが，活性炭やゼオライトなどに続く新しい多孔性材料として CPs/MOF が注目された大きな理由である．しかも，中心金属イオンと有機配位子という構成要素（パーツ）を選択することで，細孔の大きさや形，内部の化学的性質を分子レベルで設計できる．このため，CPs/MOF は 2000 年代以降，気体分子の吸着/分離や，細孔内部での触媒反応やイオン伝導など，さまざまな機能をもつ材料へと飛躍的に発展したのである【図 2】．

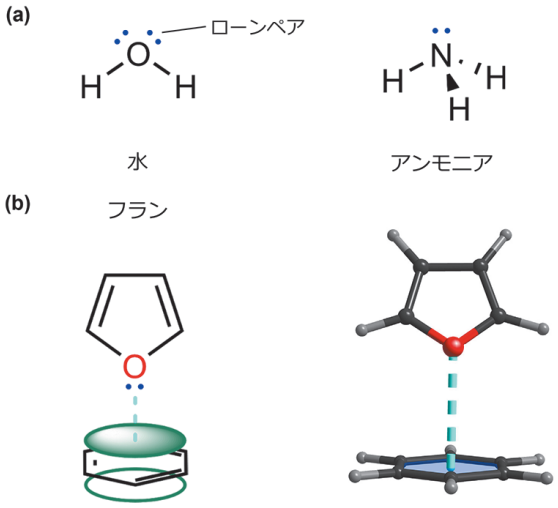
重要なのは，CPs や MOFs が高校化学で学ぶ「錯イオン」とまったく別の化学ではない点である．その出発点は，先に説明したように，「Fe^{3+} イオンに Br^- が配位する．Cu^{2+} イオンに NH_3 が配位する．」といった，基本的な錯生成反応と同じである．中心金属イオンと配位子が配位結合によって結びつくという基本原理を保ったまま，配位子を複数の配位部位をもった有機配位子へ変更することで巨大なフレームワークへと構造を拡張したものが CPs/MOFs である．

このような，金属錯体化学の発展を象徴する出来事が，2025 年のノーベル化学賞である．2025 年のノーベル化学賞は，「金属有機構造体（MOF）の開発」に対して北川 進，リチャード・ロブソン，オマー・ヤギーの 3 氏に授与された．高校化学で登場する錯イオンの基本原理から出発した配位化学が，金属イオンと有機配位子の自己集合によって巨大かつ精密な空間を設計する研究へと発展し，その成果がノーベル化学賞へとつながったことになる．

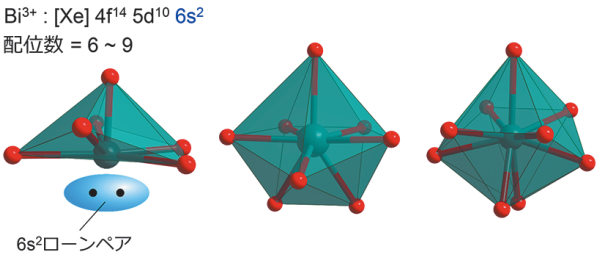
2. ポスト遷移金属イオンがもつ変わった配位様式

ここまでに金属錯体から配位高分子までの流れを説明したが，このような錯体や配位高分子を形成する金属イオンとしては，3d・4d 金属イオン（周期表では第 4 周期・第 5 周期の第 3 族から第 11 族に位置する金属イオン）と呼ばれるような遷移金属イオンからなるものが一般的であり，これまでに非常に多彩な化合物例が知られている．一方で，周期表の右下（第 5・第 6 周期の第 12 族から第 14 族）に位置するような，ポスト遷移金属イオンからなる錯体は，よく知られている遷移金属イオンからなる錯体とは異なる風変わりな配位様式を示すものがある．この特殊な配位様式の形成に関わるものが，ローンペアの存在である．ローンペアは非共有電子対という名の通り，共有結合に関与していない電子対のことであり，H_2O や NH_3 分子，そしてフランなどの例を【図 3】で示した通り，分子の外側に張り出すことで，配位結合や，その他の分子との分子間の相互作用の形成において重要な役割を果たす[4]．

ではポスト遷移金属イオンにおいてローンペアは配位様式にどのような効果をもたらすのであろうか？例として，今回紹介する配位高分子に用いたビスマス



【図 3】 ローンペアの例とローンペア–π 相互作用

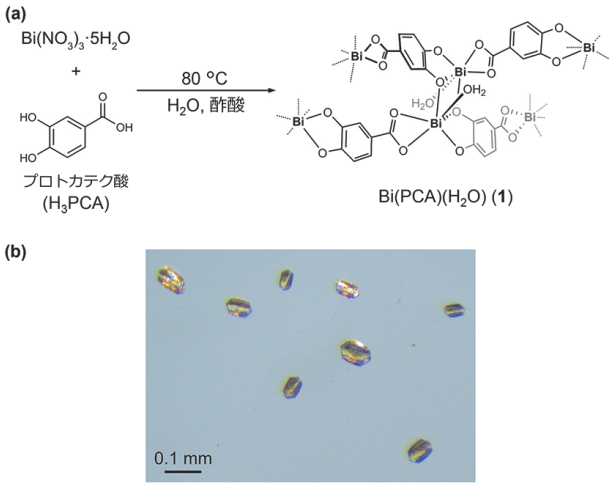


【図 4】 Bi^{3+} イオンが示す特異な配位様式

(Bi) を例に挙げる．【図 4】に示すように，Bi は 3 価のイオンとなった場合，その電子配置は $[Xe]\,4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2$ となり，6s 軌道に存在するローンペアが一番外側に張り出して存在しており，ローンペアの空間的な配置が Bi^{3+} イオンからなる錯体の配位様式を決める．例えば，ある方向にローンペアが偏って張り出した場合（“立体化学的に活性”なローンペアと呼ばれる）はローンペアを避けるように配位原子が配置するような半球状の配位様式となる．一方で，等方的に張り出した場合（“立体化学的に不活性”なローンペアと呼ばれる）は球状の配位様式となり，Bi^{3+} イオンを取り巻く環境に応じて配位様式が特徴的に変化するのである[5]．

3. ローンペア–π 相互作用に基づく新しい配位高分子

構造的な観点に基づくと，配位高分子は主に配位結合で組み立てられるネットワーク構造を有するが，多くの結晶構造中においては，水素結合や π–π 相互作用などの分子間相互作用が構造の安定化に寄与している．一方で，結合に関与しないローンペアと π 電子雲との軌道の重なりによって生じる相互作用，ローンペア–π 相互作用【図 3b】も主要な分子間相互作用の一つとして知られているものの，配位高分子中でローンペア–π 相互作用がみられる例は少なく，その例の多くはアニオン（主にハロゲン）や，有機配位子中の酸素や窒素のローンペアと π 電子雲の相互作用が主である．一方で，金属イオンのローンペアと π 電子雲間の相互作用によるネットワーク構造がみられる Bi 化合物の例は 0 次元的なクラスター構造や一次元鎖状の化合物に限られていた[6]．本研究で我々は，金属イオンのローンペアと有機配位子の π 電子雲間の

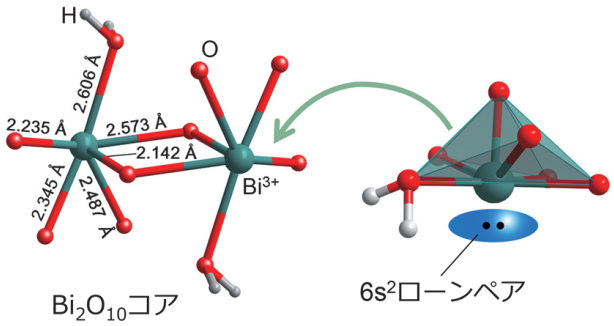


【図 5】 (a) 配位高分子 **1** の合成，(b) **1** の単結晶

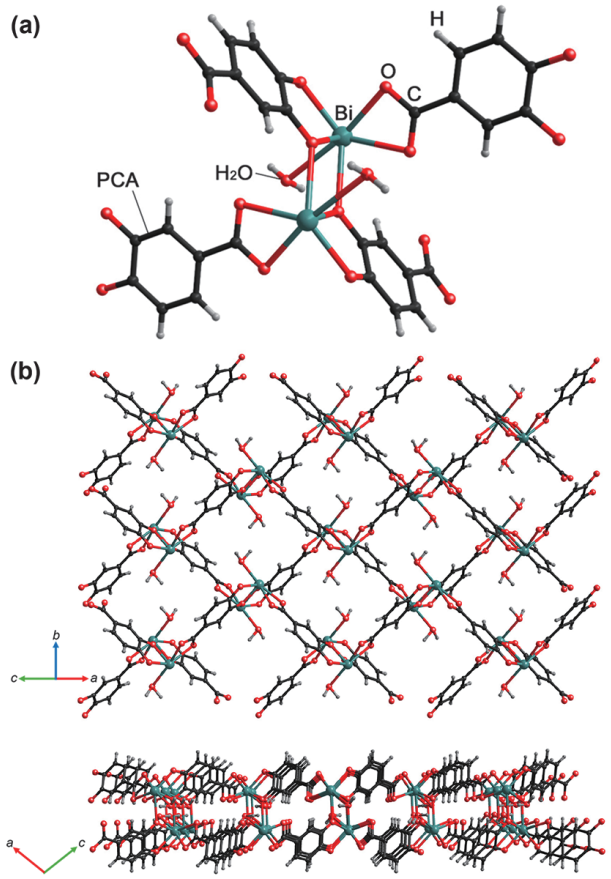
相互作用に基づくような多彩な構造をもった新奇な配位高分子の合成とその物性に着目した[7)–9)]．

合成は以下の手順により行った【図 5】．硝酸ビスマス五水和物，$Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ とカテコール骨格を持つ有機配位子であるプロトカテク酸（3, 4–ジヒドロキシ安息香酸，H_3PCA）を，水と酢酸の混合溶媒中 80 ℃で加熱することで，一辺 0.1 mm 程度の黄色板状の単結晶が得られた．元素分析の結果より，Bi^{3+} イオンと配位子，そして結晶に取り込まれた水分子が 1：1：1 の割合で存在するような，$Bi(PCA)(H_2O)$（PCA^{3-}：プロトカテク酸イオン）という組成を持つことが示唆された（これは単結晶 X 線結晶構造解析の結果からも確かめられる）．以下，化合物 **1** と呼称する．

次に，我々は **1** の結晶構造を明らかにするために，単結晶試料を用いた X 線結晶構造解析を行った．【図 6】と【図 7】に，単結晶 X 線構造解析によって得られた 90 K における **1** の結晶構造を示す．まず，構造の中心となる配位様式であるが，Bi^{3+} イオン 2 つと有機配位子である PCA^{3-} が 4 分子，さらに Bi^{3+} イオンに配位している H_2O 分子からなる「Bi_2O_{10} コア」と呼べるような二核ユニットを形成していることが明らかとなった．また，Bi^{3+} イオン 1 つに着目すると，6 配位の半球状の配位様式をとっており，これは先に説明したように，立体化学活性な $6s^2$ ローンペアの効果であると考えられる【図 6】．この Bi_2O_{10} コアにおいては Bi–O 結合の長さは 2.141～2.603 Å 程度となっており，化合物 **1** はこれまでに報告例のある



【図 6】 1 における Bi^{3+} イオン周りの配位様式



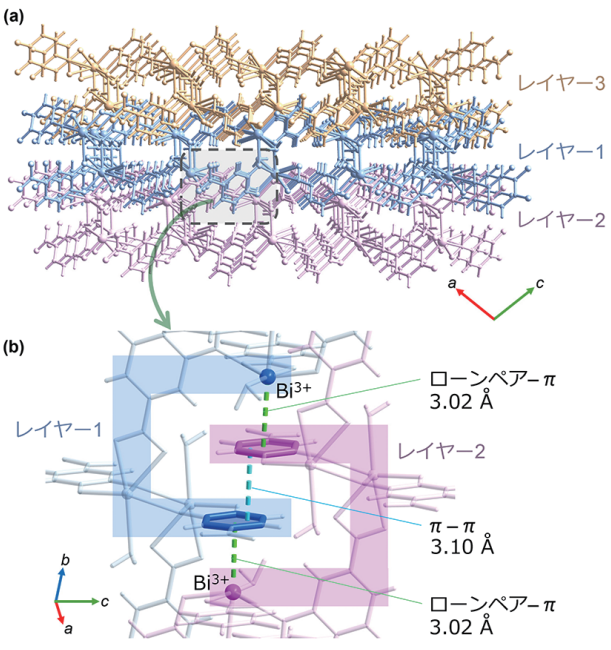
【図 7】 (a) 1 の 2 核ユニット（Bi_2O_{10} コア），(b) 1 の二次元層状構造

Bi イオンに基づいた配位高分子の報告例の中でも特に短い Bi–O 距離を有していることも併せて明らかとなった．

この Bi 二核ユニット同士が PCA^{3-} により架橋されることで無限構造へと拡張され，二次元的な層状構造が形成されている．興味深いことに，この二次元層（レイヤー）が，特徴的な分子間相互作用によって隣接する 2 枚の二次元レイヤーと結び付けられることによって全体の構造を形成していることが明らかになった【図 8a】．まず，Bi^{3+} イオンは先に説明したように立体活性な半球状の 6 配位構造を取っており，$6s^2$ ローンペアが外側に張り出している．この張り出したローンペアと，隣接する二次元レイヤーが持つ PCA^{3-} の芳香環との間の距離は 3.02 Å と非常に短く，この距離は Bi^{3+} と炭素（C）のファンデルワールス半径の和（およそ 3.7 Å）と比較すると明確に短くなっていることから，層間がローンペア–π 相互作用によって結びついていることが強く示唆される【図 8b】．

さらに，PCA^{3-} の芳香環の反対側と隣接する二次元レイヤーの PCA^{3-} の芳香環との間には非常に強い π–π 相互作用（芳香環の面間隔：3.10 Å）が存在しており，これは化合物 1 の持つ二次元レイヤー構造が，ローンペア–π，π–π，ローンペア–π 相互作用が直線的に並んだ特異な様式で隣接する二次元レイヤーと交互嵌合的に結び付いていることを示している【図 8b】．化合物 1 は金属イオンのローンペア–π 相互作用により安定化した二次元配位高分子として初の例である．

化合物 1 の熱的な安定性について熱重量分析を用いて検討したところ，300 ℃程度という比較的高温まで構造が安定であることが明らかとなった．さらに，pH を調節した各種の水溶液に 1 の結晶を浸すことで pH に対する安定性を評価したところ，1 は pH 2 から 12 という非常に広い pH 条件でその構造が安定に保持されることが明らかとなった．化合物 1 は二次元層状構



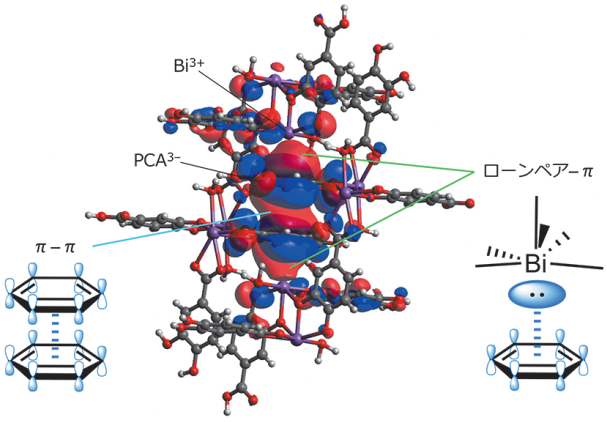
【図 8】 (a) 1 の二次元層の積層様式，(b) 二次元層間（レイヤー 1 と 2）の相互作用の拡大図

造同士がローンペア–π，π–π 相互作用によって強固に結びついていることが，結晶構造の安定性に繋がっていると考えている．

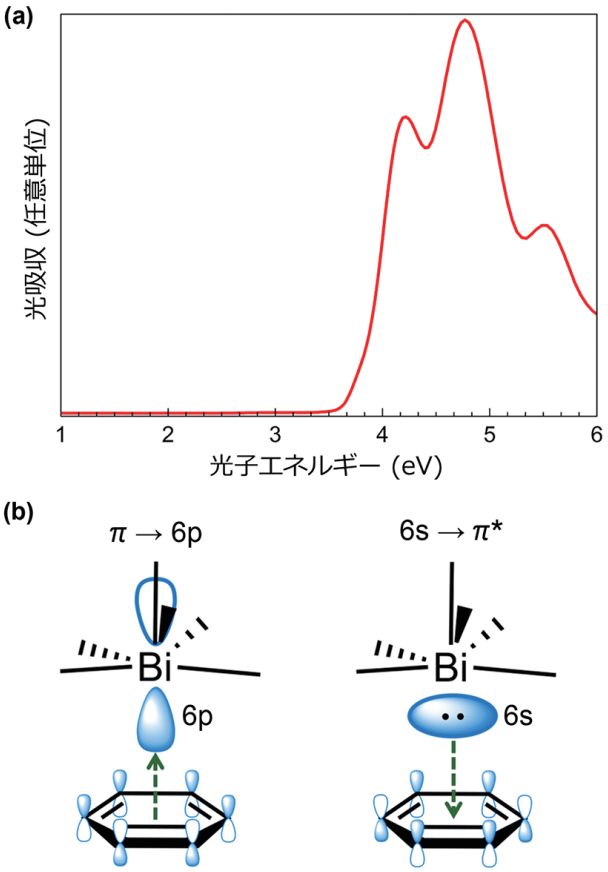
4. 理論計算によるローンペア–π 相互作用の可視化

化合物 **1** のローンペア–π 相互作用についての知見を深めるため，交互嵌合様式を再現したモデル構造を用いて Gaussian プログラムによる密度汎関数理論（DFT）による分子軌道計算を行った．一例として【図 9】に示す HOMO–30（電子が占有する最も高いエネルギーをもつ分子軌道（最高被占軌道：HOMO）より 30 番目に低いエネルギーをもつ結合性の分子軌道のこと）の分子軌道においては，$6s^2$ ローンペアに由来する Bi^{3+} イオンの外側に大きく張り出したローブと，隣接した PCA^{3-} 配位子の芳香環の π 電子雲の間の明確な重なりが確認された．同様に，隣接した PCA^{3-} 配位子の芳香環同士の π 電子雲の重なりも確認することが出来た【図 9】．以上の計算結果からも，化合物 **1** においてはローンペア–π，並びに π–π 相互作用が構造の安定化に寄与していることが支持される．

電子状態について検討するために行った室温における拡散反射スペクトル【図 10a】においても，ローンペア–π 相互作用に由来すると考えられる吸収帯を確認することが出来た．拡散反射スペクトルにおいては，4〜6 eV 付近にブロードな複数の吸収帯が観測された．時間依存密度汎関数法（TD–DFT）計算の結果から，およそ 4.2 eV に観測される光吸収は PCA^{3-} 配位子の芳香環の重なりに起因する π–π* 遷移と PCA^{3-} 配位子の π 軌道から Bi^{3+} の空の 6p 軌道への電荷移動遷移に帰属された．一方で，およそ 4.8 eV の光吸収は半球状に広がった（ローンペアで占有された）Bi^{3+} の 6s 軌道から PCA^{3-} 配位子の芳香環の π* 軌道への電荷移動遷移に帰属された．以上のことから，化合物 **1** におけるローンペア–π，π–π 相互作用に基づく特徴的な光吸収について，実験的な分光測定と理論計算の両面から確認することができた【図 10b】．



【図 9】 DFT 計算に基づく **1** のモデル構造における HOMO–30 の分子軌道



【図 10】 (a) **1** の室温下における拡散反射スペクトル，(b) TD–DFT 計算に基づく主要な光吸収に寄与する電子遷移の模式図（本文参照）．

5. まとめと今後の展望

今回，ポスト遷移金属イオンである Bi^{3+} イオンのローンペア–π 相互作用によって安定化した新規の二次元層状ビスマス配位高分子 **1** の合成に成功した．詳細な単結晶 X 線結晶構造解析の結果，二次元レイヤーの交互嵌合構造を有する **1** においては，隣接した二次元レイヤー構造が強いローンペア–π，π–π 相互作用によって結びつけられ，その構造が安定化されてい

ることが明らかとなった．また，DFT 計算と分光測定の結果から，**1** の二次元レイヤー間に存在する比較的強固な分子間相互作用の存在が確かめられ，ローンペア–π 相互作用に起因した特徴的な吸収帯の存在が確かめられた．ごく最近，我々は弱く立体化学活性となった Bi^{3+} イオンからなる，特異な波状のハニカム二次元層状構造を持つ新規の配位高分子の合成にも成功している[10]．このような，ポスト遷移金属イオンの特異な配位様式から形成される配位高分子は，既に多くの報告例がある遷移金属イオンに基づく化合物と比較して多様性に富んだ結晶構造をもたらすだけでなく，立体化学活性なローンペアの存在に起因した特異な電子状態を発現する可能性があり，今後の研究の進展が非常に楽しみである．

謝辞

本研究は，筆者が 2023 年 4 月に東京理科大学理学部第一部化学科に着任してから研究室に配属された学生と立ち上げたものである．本研究を進めるにあたり，共同研究者として昼夜を問わず非常に多くの実験をこなし，いくつもの重要な発見に貢献してくれた山岡 大隼さん（現修士課程 2 年生），そして研究に関わる重要な知見を与えてくださいました多くの諸先生方に対し，この場を借りて厚く御礼を申し上げます．

参考文献

1） 数研出版，化学図録（改訂版），p169．など．
2） S. Kitagawa *et al., Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2334（2004）.
3） H. Furukawa *et al., Science* 341, 1230444（2013）.
4） T. J. Mooibroek *et al., CrystEngComm*, 10, 1501（2008）.
5） A. Thirumurugan *et al., Eur. J. Inorg. Chem*., 3828（2010）.
6） I. Caracelli *et al., Coord. Chem. Rev.* 257, 2863（2013）.
7） H. Yamaoka, K. Otsubo, *Inorg. Chem.* 65, 14224（2026）.
8） K. Ishikawa, K. Otsubo, *Chem. –Eur. J.* e71203（2026）.
9） K. Ishikawa, H. Kobayashi, K. Otsubo, *Chem. Lett.* 55, upag109（2026）.
10）H. Yamaoka, K. Otsubo, *CrystEngComm*, 28, 5004（2026）.