

特集

令和版 化学の十字路 としての錯体化学

錯体化学の原点と広がり

東京理科大学 理学部第二部 化学科 教授 あきつ たかしろ 秋津 貴城

化学は自然科学の中で「セントラル・サイエンス」とも呼ばれるが、対象とするものの大きさが自然界（素粒子～宇宙）の真ん中あたりにあること、さらに物理学と生命科学の懸け橋になりうることで、その理由と思われる。そんな化学の中で中心的、言い換えると化学の様々な諸分野と関連が深い分野として、錯体化学（Coordination Chemistry）が挙げられる。金属錯体あるいは配位化合物は、遷移金属イオンに（有機）配位子が結合して形成される化合物で、その構成要素からして無機化学と有機化学の接点にある。近頃どこかで見かけた錯体化学の一般向けの紹介では、「服を着た金属のことを錯体という」と表現されており、服のコーディネート（絶妙に2つの意味を掛けている言葉なのだが、専門用語の配位ではなく、意をくんで言い換えて有機配位子の分子デザイン）によって、色（光との相互作用）や触媒（金属酵素や均一系触媒）の反応性が変化することに魅力があるとしていた。さらに化合物分類の

観点以外にも、機能・応用・計測などの面でも化学のあらゆる分野へ広がりを見せており、「化学の十字路」に位置する分野と古くから表現されてきた。不思議な魅力を感じつつ初めてこの言葉に出会ったのは、大学2年の無機化学の講義である（【図】に当時のノートを示す）。錯体化学を十字の中心に配置すると、（左）物理・固体化学、（上）有機・触媒・高分子化学、（右）生物化学、（下）分析・溶液・鉱物化学といった化学の諸分野に関連性をもつというイメージである。

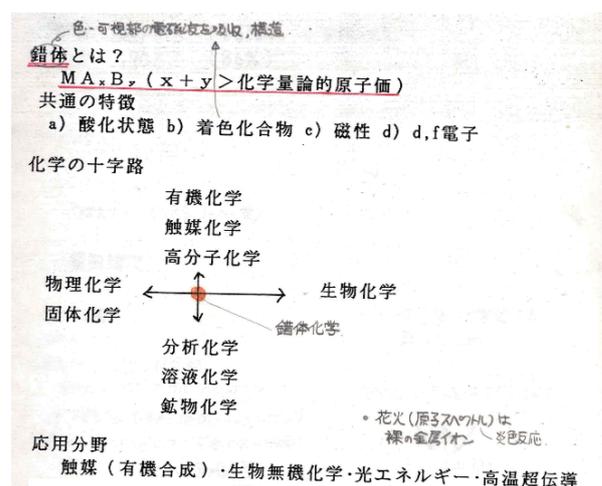
この特集号では、錯体化学の中でもさらに細分化された専門（有機・有機金属化学、超分子化学、生物無機化学、固体物性化学、分析化学）を研究あるいは利用している、なるべく若手の本学教員に、化学の他分野への影響も含めて、それぞれの話題を提供してもらうように企画した。取り上げた分野は、Bulletin of Japan Society of Coordination Chemistry（錯体化学会誌）の83巻（2024年）に掲載された総説や記事のテーマの

ように、現在の日本の錯体化学者によって盛んに研究され、かつ化学の諸分野との関連を強く意識させるものである。例えば、(有機金属化学) 有機反応触媒となる錯体の量子化学計算、(超分子化学) 金属錯体のホストゲスト化学と分子組織体の機能、(生物無機化学) 銅蛋白質モデル錯体の酸素との反応性、(固体物性化学) 薄膜や多孔質となる金属有機構造体、ペロブスカイトによる光電変換、(分析化学) 電子顕微鏡による金属クラスターの構造、のように分類できる。また、同誌で2025年1月におけるアクセス数ランキング上位5位は、光電変換、発光、ラジカルの光機能、 π - π スタッキングに基づく分子機能、そして水の酸化触媒に関する総説や記事であった。社会的要請の見込めるエネルギー関連や光を利用した機能あるいは物性に関する研究テーマが関心を集めていることが分かる。

ところで、たゆまずに広がりゆく最先端の錯体化学に対して、錯体化学の原点はどこにあるのか。ウエルナー以前から金属錯体や配位化合物は知られていたが、当時の化学結合の考え方では、金属から結合する「手」の数が多すぎる点で、説明がつかなかった。この矛盾を解決して初めて配位説を唱えたウエルナーの研究の根幹は、今でいう配位立体化学として分類される。機器分析が未発達時代に、異性体の合成により、実験的に立体化学を検証していったことで、無機化学分野初のノーベル化学賞に至ったと言われている。ほとんどの無機化学の教科書に載っている概念のうち、日本の研究者によって見いだされたものが2つある。分光化学系列と田辺菅野ダイアグラムである。

分光化学系列は、大阪大学の樋田龍太郎により提唱された。六配位八面体型コバルト(III)錯体の配位子を系統的に置換すると、吸収スペクトルのバンドの波長がシフトしていく序列を実験的に決めたものである。これは配位子場理論が確立されて、配位子場の強さと配位子場分裂の大きさの序列として、現在のような形で理論的に説明されるようになった。まさに本家本元の理学部化学科で学んでいた大学2年時の筆者のノートを見ると、配位子場理論よりもう少し進んだ「角重なりモデル」によって、配位子場の説明を習っていたことを、振り返ることができる。実は筆者はその後博士課程修了まで、群論や量子力学を学びながら、この理論モデルを用いた研究をすることになった。この当時、DFT計算プログラムや安価で高性能な計算機は、現在のような形ではまだ普及していなかった。

一方の田辺菅野ダイアグラムは、理論物理学(量子力学や固体物理学)の成果であり、錯体化学と物性物理



【図】「化学の十字路口」のノート

学との接点に位置する。六配位八面体型金属錯体の配位子場分裂による項のエネルギーを、電子間反発を考慮して配位子場の強さに応じて定量的に図示してまとめたものである。上村洸・菅野暁・菅野行人著「配位子場理論とその応用」(裳華房)は、提唱者らにより日本語で書かれたこの理論に関する名著である。著者の一人で本学特別顧問だった上村洸先生から直接研究室に電話を頂き、(何の用事だったか、もはや忘れてしまったが) 研究を励まされたことは、筆者にとって本学に居て感激した出来事のひとつである。なおこの本には、宝石のルビーが赤い理由や、血液に含まれるヘモグロビンの鉄の電子状態の基礎についても言及があり、錯体化学や配位子場理論と、地学あるいは生物学との関連を示す好例ともなっている。

筆者が大学4年の卒業研究で錯体化学研究室に所属されてから、今年で30年になる。後に助手・助教として勤める大学で初めて学会発表した頃と、近頃の錯体化学のトレンドを比較すると「不易流行」という言葉を思い浮かべずにはいられない。かつて金属錯体の集積化を目指す研究が推進されていた。単核金属錯体から2つ以上の金属イオンを含む、複核、多核、そして空間を活かす金属有機構造体に展開していく流れ。金属イオンのサイズ選択的な取り込みや、混ぜると熱力学的に自発的に組みあがる金属と配位子の構造構築から、分子間の水素結合の詳細な研究、生体分子を意識した分子認識から、超分子化学や分子機械に展開していく流れ。ナノテクノロジーの興隆と測定機器の普及により、盛んになったナノ構造物性や外部刺激の研究。しかし、この間ずっと、無機化学の教科書では、有機金属・生物無機・固体物性の三本柱が錯体化学の「今後の」トピックス的扱いであり続けている。令和の現在、「今後」とは、いつを何を指すのだろう。