

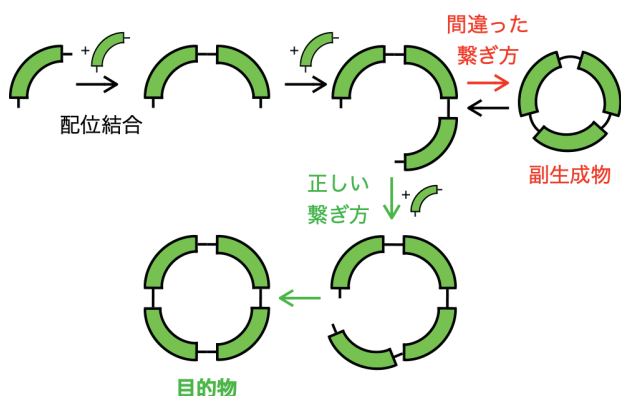
「分子を超える」化学の現在地

—超分子金属錯体が示す革新的な機能性—

東京理科大学 理学部第二部 化学科 助教 ^{たけしげ}武重 ^{はやと}レオナルド隼人

1. 可逆性の超分子化学

皆様は「超分子化学」という言葉をご存知でしょうか。「超分子」とは文字通り「分子を超える」という意味です。これを理解するにはまず、分子とは何かを復習する必要があります。分子とは「共有結合」を介して繋がっている原子の集合体で、独立した物質として捉えることができます。分子内の原子をつなげる共有結合は非常に強い反面、可逆でないため、一度切れてしまうと簡単には元に戻れません。例えば、プラスチックでできているペットボトルなどを切ると、その傷を直すことはできません。それは、ペットボトルを切ることで、ペットボトルを構成する分子の「共有結合」を切り、それらが酸化などによって変化してしまい元に戻れないからです。このことから、分子性材料は高い安定性を持つ反面、順応性や経年劣化などに課題を抱えています。一方、「超分子」とは、複数の分子が集合して、高次の構造体を形成したものを指します。特に、超分子を構成する分子は、分子を形成する強く不可逆的な共有結合ではなく、配位結合、水素結合、ファンデルワールス力などの比較的弱くて可逆的な相互作用によって結びついています。こうした弱い相互作用は、一見すると実用的な応用に不利に思えるかもしれませんが、逆に共有結合の化学では実現できない多様な材料の創出を可能にします。



【図1】4つの構成要素からなる輪っかの自己集合過程。破片が3つ結合した時点で環化し、副生成物ができてしまっても、配位結合の可逆性のおかげで結合が切れることができ、目的物の生成に進むことができます。

本稿では、特集テーマ「令和版 化学の十字路としての錯体化学」の一環として、超分子金属錯体が可能とする自己組織化、自己修復、刺激応答性といった驚くべき特性をもつ、高度に秩序だった超分子材料に焦点を当てます。

2. 錯体化学が可能にする超分子化学

金属錯体とは、金属原子または金属イオンが、炭素、窒素、酸素、リン、硫黄などの非金属原子（配位子）と結合した分子のことです。金属と非金属間の結合を「配位結合」と呼びます。金属そのものは通常硬くて丈夫ですが、金属錯体は金属と配位子の組み合わせによってまったく異なる性質を示します。超分子的な視点から見ると、金属錯体における最も魅力的な特性は、金属と配位子の結合が「可逆的」である点です。この「可逆」という用語に注目してください。可逆的な結合とは、繰り返し切れたり繋がったりできる結合のことです。これは、多くの分子が集合してできる複雑な超分子を作るのに役立ちます。もし一度つながったら外れない（非可逆な）結合だけを使うと、間違っただけで壊れてしまった場合に修正できません。しかし、可逆的な結合であれば、間違っただけで壊れてしまった場合は外れて結合し直すことができます。結合の再形成を繰り返すことで、まるでパズルのピースを何度も試してぴったり合う形を見つけるように正しい構造ができあがるのです【図1】。

では、錯体化学がどのように超分子化学と関わっているかいくつかの例を見ていきましょう。

3. 金属有機力ゴ型錯体 Metal-Organic Cages (MOC)

原子同士を直接つなぐ共有結合によって分子を合成する従来の化学合成では、対称性が高くサイズの大きい分子を構築することは困難です。そこで、大きな構造体がひとつの反応で簡便に出来る大変便利な方法が金属錯体を自己集合させる方法です。その先駆者の一

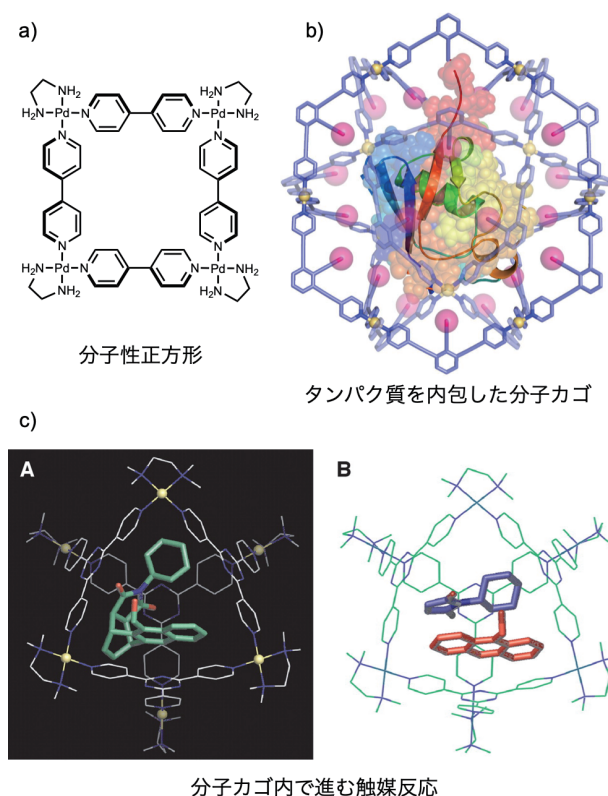
人である藤田誠先生（現・東京大学教授）は 1990 年に、金属イオンと有機分子の配位結合によって大型の分子性構造体を自発的に形成する「配位駆動自己集合」（Coordination-Driven Self-Assembly）の手法を初めて報告しました。例えば、パラジウム（Pd）イオンを四隅に配置し、有機配位子で辺を形成する分子性の正方形構造（Molecular Square）の合成に成功し、この手法により従来法では煩雑で低収率だった大きな超分子構造体の合成が飛躍的に容易になりました【図 2a】¹⁾。この研究は世界中の研究者から注目を浴び、さまざまな自己集合超分子の発展につながっています。中でも特に面白いのは三次元的な構造を持つ「分子カゴ」ではないでしょうか。分子カゴは名前の通り、分子サイズの入れ物として働き、小分子はもちろん、金属ナノ粒子やタンパク質までも取り込むことができる優れたものです【図 2b】²⁾。分子カゴに入れることによって、不安定な化合物を安定化させたり、水に溶けない医薬品を水溶性の分子カゴに内包させて簡便な飲み薬として利用できるようにしたり（このような薬を体内の必要な場所に、必要な量、必要なタイミングで届けるための技術をドラッグデリバリーと呼びます）、分子の容器としての応用が多く報告されています。

また、分子カゴの形が決まった限定的な内部空間を利用して通常は進行しない化学反応を行う例も多数報告されています³⁾。化学では、選択性がとても重要です。なぜなら、2つの分子が反応すると、反応箇所によってさまざまな種類の生成物ができてしまうからです。この問題を解決するため、「分子カゴ」が使用されました。分子カゴは2つの出発分子を中に閉じ込め、反応しやすいようにあらかじめ正しい位置に並べてくれます。これにより、分子は望ましい方法でしか反応できなくなり、狙った生成物だけを効率よく得ることができるのです【図 2c】。

4. 金属有機構造体

Metal-Organic Frameworks (MOF)

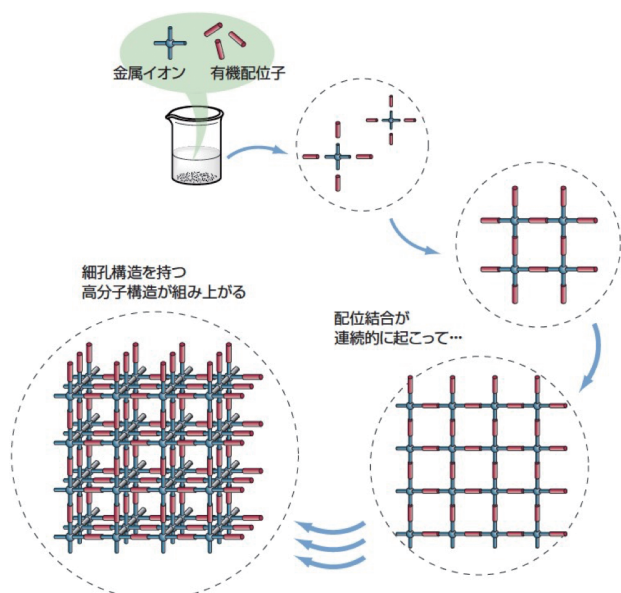
分子性正方形（Molecular Square）や分子カゴ（Metal-Organic Cage）は溶媒に溶けるよう、「離散的（discrete）」であり、溶解性を持つように設計されています。これは、ドラッグデリバリーのような溶液中での応用にとって非常に有利です。しかし、液体は温度変化に応じて膨張や収縮を起こし、剛直な材料として使用できず、こぼれやすいという扱いにくさもあります。そのため、多くの応用分野では、固体材料が好まれます。オマー



【図 2】 配位駆動自己集合によって合成された超分子錯体。(a) 分子性正方形、(b) 分子カゴに内包されたタンパク質、(c) 分子カゴ内で選択的に進む触媒反応。

ル・ヤギー（Omar M. Yaghi, 現・カリフォルニア大学バークレー校教授）は 1990 年代後半、金属イオンと有機分子を強固な配位結合で網目状に連結することにより、無機化学と有機化学を融合した全く新しい多孔性結晶材料を創出しました【図 3】⁴⁾。これらの材料は「金属有機構造体」（Metal-Organic Frameworks, MOF）と名付けられ、オングストローム（1 メートルの 100 億分の 1！）レベルで規則正しく並んだ極小の穴（細孔）を持ちます。ヤギーの MOF は当初、世界最大級の比表面積を持つ多孔性材料として注目されました（1 グラムの MOF 結晶を広げるとテニスコート約 60 面分にも達するとされます）。MOF は内部に巨大な空隙を有するため、ガスの優れた吸着・貯蔵材料となります。例えば、水素やメタンといったエネルギーガスを高密度に蓄えたり、大気中や排ガス中の二酸化炭素を選択的に吸着したり、さらには大気中から水を取り出したりするなど、エネルギー・環境分野を中心に幅広い応用可能性が開拓されてきました。

ここで MOF の応用をいくつか紹介します。オマー・ル・ヤギーの研究グループは、極度に乾燥した空気中から水を抽出するために設計されたアルミニウム系 MOF である MOF-303 を開発しました【図 4】⁵⁾。この MOF は、低湿度環境下でも高い水吸着能力を発揮



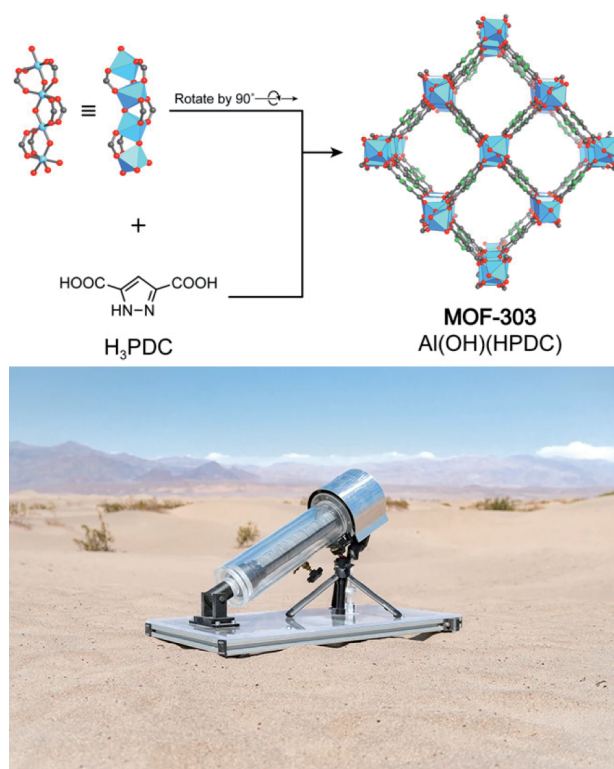
【図 3】 MOF の形成過程.

する親水性の細孔構造を有しており、砂漠のような地域でも水分を効率的に取り出すことが可能です。実際、MOF-303 を充填した太陽光駆動型デバイスによって、モハーヴェ砂漠の乾燥地帯で飲料水を収集する実証実験が成功しています。高い安定性、低温での再生可能性、スケラビリティ（大規模製造への適応性）を兼ね備えており、将来の持続可能な水源技術として注目されています。

CALF-20 は、湿度が高く高温な産業排ガス環境下でも二酸化炭素を選択的に吸着できるように設計された亜鉛系 MOF です⁶⁾。CALF-20 は従来のアミン吸収法とは異なり、物理吸着により CO₂ を捕集するため、エネルギー消費が少なく、長期間の運転が可能です。このような特性により、現実的な二酸化炭素回収・貯留（carbon capture and storage, CCS）技術への応用が期待される有望な MOF のひとつです。

5. 自己修復性材料と刺激応答性材料

超分子化学を特徴づける可逆的相互作用の中でも、配位結合は最も強固であり、その強さと可逆性の両立により自己修復性および刺激応答性材料の構築に理想的です。例えば、一般的なプラスチックに配位結合が可能な部分を導入することで、再生能力を付与することが可能です。Weder らは、繊維が金属イオンと配位することができるプラスチック材料を開発しました⁷⁾。実際、この特殊な材料は亜鉛が配位しているときは硬く、亜鉛が除去されると非常に柔らかくなります。また、破損部分への光照射により熱を発生させる



【図 4】 空気中から水分を取り出すことができる MOF-303 の構造と MOF-303 を応用した水蒸気収集デバイス。

ことで亜鉛と配位子の結合を切断し、プラスチックの構成要素であるポリマー鎖の流動性が上がり並び変わることで自己修復します。温度が下がると、亜鉛が再度配位部と結合し、自己修復することができます。

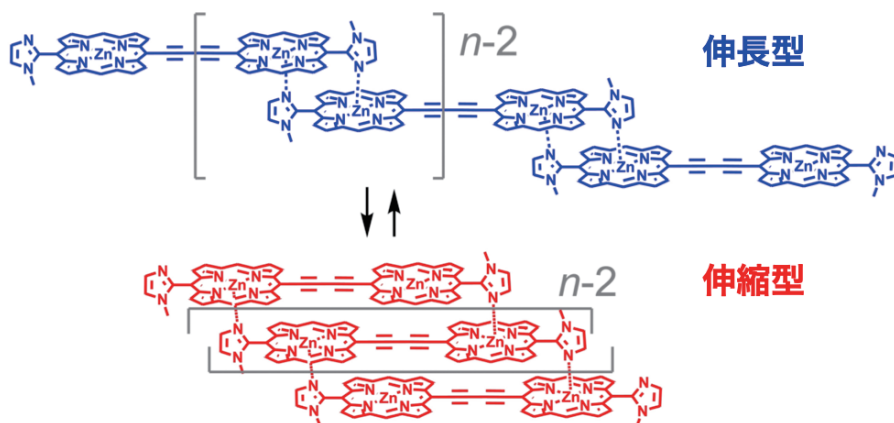
また、超分子化学の可逆的な相互作用を活用することで、外部刺激に応じて性質を変化させる多機能材料を自在に設計・構築することが可能です。私が所属する佐竹研究室では、中心に金属を配位できる「ポルフィリン」という分子を用いた研究を行っています。このポルフィリンの誘導体である「イミダゾリル亜鉛ポルフィリン」は、溶媒の性質に応じて長さや色に変化する超分子自己集合ポリマー（プラスチックなどの材料）を形成することが知られており、当研究室ではその構造と機能の解明に取り組んでいます⁸⁾。この分子は、溶解性の高い溶媒中では分子表面が溶媒と広く接触できる「伸長型」の構造を取り、逆に溶解性の低い溶媒中では、溶媒にさらされる分子表面を最小化する「伸縮型」の構造を取ります【図 5】。伸長型と伸縮型の間では、超分子の長さが約 2 倍異なり、外部刺激に応じて長さが可逆的に変化する材料の開発に応用できる可能性が示唆されています。さらに、溶媒の種類を切り替えることで、伸長型と伸縮型の構造を可逆的に変換させることができ、この特性は刺激応答性材料への応用が期待されています。

最後に、結晶内の分子の並び方によって発光色が変わる少し変わった超分子錯体について紹介します。結晶とは、構成要素の原子や分子が規則的に配列した固体です。可逆的な相互作用によって形成された結晶は、一種の超分子集合体として捉えることができます。私の研究では、多核金錯体、いわゆる金クラスターを用いた超分子結晶の刺激応答性について検討を行ってきました⁹⁾。この分子は、6つの金原子に囲まれた炭素原子を持ち、紫外線照射下で鮮やかな発光を見せます。この分子の結晶は塩素系の溶媒（ジクロロメタンやクロロホルム）に触れると青色の発光を示す結晶を形成し、乾くと結晶系が変わり発光が青緑色に変化します【図6】。この変化は、結晶中の分子の並び方が変わることによって金クラスターの形が変わり、発光特性の変化につながっているのです。また、すり潰すと、結晶性が崩れて発光は緑色へと変化します。すり潰した結晶に適切な溶媒をかけると、発光を青色と青緑色に戻すことも可能です。この刺激応答性も、可逆的な相互作用が可能にする性質です。

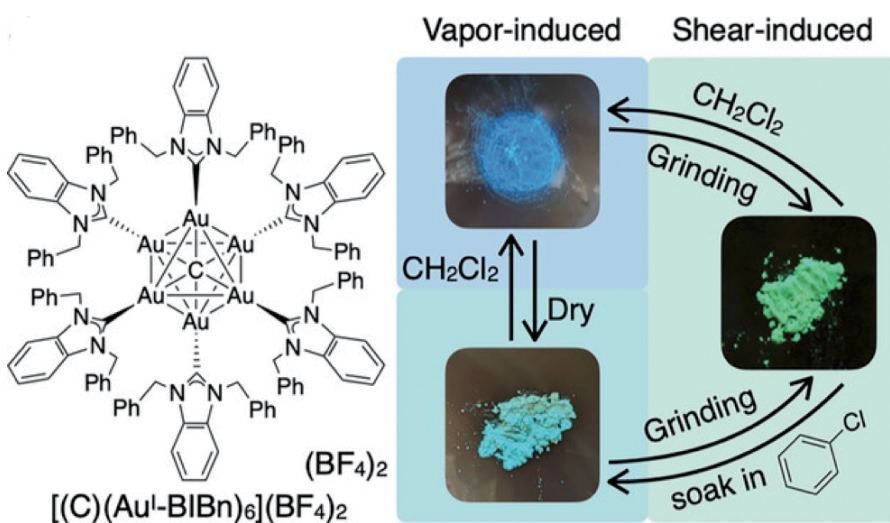
6. おわりに

さて、少しでも超分子化学に興味を持ってもらえたでしょうか？ この分野はまだ比較的新しく、近年多くの発見がありましたが、実はまだまだ未知のことがたくさん残されています。だからこそ、今がこの分野に関わるのに一番ワクワクする時かもしれません。

超分子化学の中でも特に重要なのが「錯体化学」です。錯体化学を使うことで、分子同士を組み合わせるナノメートルサイズの“分子の箱”を作ったり、巨大な表面積を持つ固体材料を作ったりすることが可能になりました。このような材料は、砂漠の空気から水を集めるなど、画期的な応用にもつながっています。さらに、自己修復や刺激応答性を持つ材料も、錯体化学



【図5】佐竹研究室で開発された溶媒刺激応答性超分子金属錯体ポリマー。



【図6】炭素中心六核金クラスターの構造と刺激応答の発光色変化。

を使うことで作ることができます。本稿を通して、少しでも超分子化学について知識を深めてもらい、興味を持っていただけたら幸いです。

【参考文献】

- 1) Fujita, M. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5645–5647.
- 2) https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/ja/articles/a_00087.html
- 3) Fujita, M. et al. *Science*, **2006**, 312, 251–254.
- 4) 堀毛悟史他, 「材料科学の基礎」, **2012**, 第7号, Sigma-Aldrich.
- 5) Yaghi, O. M. et al. *Science*, **2017**, 356, 430–434.
- 6) Lin, J.-B. et al. *Science*, **2021**, 374, 1464–1469.
- 7) Weder, C. et al. *Nature*, **2011**, 472, 334–337.
- 8) Satake, A. *ChemPlusChem* **2020**, 85, 1542–1548.
- 9) Foianesi-Takeshige, L.-H. et al. *Adv. Optical Mater.* **2023**, 2301650.