

# 金属元素が拓く 21 世紀の新しい化学の世界

開会挨拶 ..... 伊藤 翼 3

## A セッション 有機物でも無機物でもない第3の物質 金属錯体の優れた働き

さまざまな金属錯体の働きと金属錯体の化学研究の必要性 ..... 伊藤 翼 8

金属錯体とは / さまざまな金属錯体とその働き  
金属錯体の化学研究が目指すところ

金属錯体 未来への可能性 ..... 松本 和子 14

白金ブルーの特徴 / 白金( )錯体と白金( )錯体の特徴 / 白金( )錯体の特徴  
白金錯体の応用 / 希土類の蛍光錯体の特徴 / 希土類蛍光錯体のバイオプローブ応用  
これからの錯体化学

## B セッション 特別講演

体の中での金属元素のはたらき ..... 桜井 弘 24

ミネラルとはなにか / 金属元素は有害か / 必須微量元素の発見の歴史  
生命維持に、なぜ多種類の金属元素が必須か / 人類が金属を発明してきた歴史  
なぜ私たちは微量の金属で十分なのか / 体内に含まれる金属イオン  
歴史にみる病気治療の理念の変遷と薬剤 / 金属元素を使った化学療法の確立  
金を使った薬剤 / わが国で使用されている白金製剤 / 胃潰瘍薬  
酵素作用をまねた化合物 : エプセレン / 糖尿病の分類と治療法  
1型糖尿病の治療薬の開発 / 経口投与で有効なインスリン様バナジウム錯体

## C セッション 金属錯体が生み出す新しい磁石

磁石を金属錯体でつくる ..... 大川 尚士 42

はじめに / 初期の磁性体設計研究 / 金属錯体磁性系の設計原理  
ネットワークの次元性と磁気特性  
どうして3次元ネットワークの磁性体をつくるか / 第2世代分子磁性系の研究  
加圧によるメタ磁性 / フェロ磁性変換 / 磁気光学効果

分子1個で磁石 ..... 大塩 寛紀 52

磁石と人間 / 磁石とは / 分子で磁石をつくるには / 分子中のスピンをそろえる  
単分子磁石の性質 / まとめ

光で磁石をつくる ..... 橋本 和仁 58

はじめに : なぜ、光と磁性材料か / 光磁石の設計に向けて  
金属酸化物磁石と金属錯体磁石 / 金属錯体の設計例 ( $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ )  
双安定性と配位子場 / 金属錯体における磁気モーメントの温度依存性  
光誘起相転移過程 / 構造柔軟性を求めて / 新しい光磁性体の設計 / おわりに

光とスピンの演ずる物質とは ..... 小島 憲道 68

スピנקロスオーバー錯体の光誘起相転移  
光誘起スピנקロスオーバー転移を示す金属錯体の開発  
光誘起による長寿命高スピン状態の発見  
1次元スピנקロスオーバー錯体の構造とスピン転移  
ナフィオンを用いた高次機能スピנקロスオーバー錯体膜の開発  
混合原子価錯体 / 電荷移動相転移のメカニズム / 2次元集積型金属錯体への期待

## 目次

### D セッション 21 世紀は光の時代 錯体がささえる世界

光で機能する物質 高分子と錯体	山本 隆一	80
はじめに： 高分子の導電性 / 共役高分子金属錯体のエレクトロクロミズム 共役高分子配位子とその金属錯体の合成 / 共役高分子集積型錯体の合成 共役高分子金属錯体の物性と機能 / 共役高分子金属錯体の利用 エレクトロクロミズムの応用 / 高度光通信用材料 / おわりに		
光を加工する 非線形光学素子の開発に向けて	山下 正廣	89
非線形光学素子の開発指針 / 無機物と有機物による非線形光学材料の開発 バンド絶縁体とパイエルス絶縁体とモット絶縁体 強相関電子系ハロゲン架橋ニッケル( )錯体の合成 / 1 次元系での励起状態 巨大な 3 次非線形光学効果を示した原因 さらに巨大な 3 次非線形光学効果を求めて / MMX 型錯体の電子状態 [[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ][Pt(pop) <sub>2</sub> I]の合成 [[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ] <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ][Pt(pop) <sub>2</sub> I]の光誘起相転移 / 今後の展開		
光に応える	宗像 恵	99
はじめに / ヴァイゲルト効果を利用した光スイッチング ビスチエニルエテン系化合物のフォトクロミズム ビスチエニルエテンを金属錯体にする意義 / フォトクロミック銅( )錯体の合成 フォトクロミック 1 次元銀( )錯体の合成 フォトクロミック 2 次元銀( )錯体の合成 / 光スイッチング磁性錯体合成への挑戦 光誘導分子とりこみ錯体の合成 / まとめ		

### E セッション ナノサイズで機能をうみだす

ナノサイズの空間を持つ錯体の驚異	北川 進	112
配位高分子結晶 / ナノサイズの空間 / 表面積効果 / ナノ空間の構築 革新的なナノ孔物質 - 配位高分子 / メタン吸蔵物質の開発 錯体でしかできない新しい機能・材料を求めて 柔軟で水素結合能をもつピラーを用いる / コバルト錯体で柔軟な層構造をつくる ゲスト分子に対応する新しい多孔性錯体結晶 / おわりに		
ひとりでに組み上がる分子	藤田 誠	126
自己組織化 / 自己組織化の駆動力 / カテナンの自己組織化 配位結合カプセルの自己組織化 / 六面体のカプセル構造の自己組織化 ナノチューブ構造の自己組織化 / 球状組織体の構築 孤立ナノ空間における新反応 / さらになる新現象に向けて / おわりに		
水素の科学を担うナノ錯体	北川 宏	138
水素科学に基盤をおいた材料開発 / 水素吸蔵金属の特徴 / 化学吸着型水素吸蔵錯体 プロトン共役酸化還元特性 / 水素吸蔵錯体における水素の吸着状態 水素ドーピングによる金属化のメカニズム / プロトン伝導度の相対湿度依存性 ポリマーコート型金属ナノ粒子 / むすび		
生命の色素クロロフィルが演じるナノサイエンス	杉浦 健一	149
無機化学の楽しみ / 金属は色素として古くから使われてきた 生命をつかさどる根源的な物質とは / 基本骨格：ポルフィリン ヘムが体内で合成される過程・その 1 / ヘムが体内で合成される過程・その 2 ナノサイエンス / まとめ		

**Fセッション 特別講演**

21世紀の超伝導物質 MgB<sub>2</sub> ..... 秋光 純 162  
物理学と化学の接近 / 超伝導とはなんだろう / BCS理論  
BCS理論による超伝導転移温度の壁 / 酸化物超伝導体 / 強相関電子の活用  
秋光研究室超伝導体発見の歴史 / 2次元 CuO<sub>2</sub>面をもたない超伝導体の探索  
金属系超伝導体の探索 / MgB<sub>2</sub>の構造 / MgB<sub>2</sub>の対称性 / MgB<sub>2</sub>の応用  
おわりに

**Gセッション ナノテクノロジーと錯体**

錯体分子の持つ論理・演算・記憶機能 ..... 芳賀 正明 178  
はじめに / 情報変換におけるシリコン半導体と生体素子との比較  
錯体を利用した分子ワイヤー / コネクタ : 固体表面への接続  
錯体分子のスイッチング機能 / pH変化を外部信号とするプロトンゲート錯体  
錯体分子での論理ゲート / 分子メモリとしての提案例  
分子セルラーオートマトン / まとめ

錯体から分子デバイスへ ..... 西原 寛 190  
金属錯体系の分子素子材料 / フェロセンの特徴 / フェロセンの混合原子価特性  
フォトクロミック錯体 / レドックスによる光異性化の制御  
多重機能をもつフォトクロミック錯体界面配列体の構築  
ドナーアクセプター共役接合分子 / まとめ

金属錯体から超伝導へ ..... 加藤 礼三 199  
金属錯体系超伝導体 / 分子性導体の構成 / 分子性導体の特徴 / 2次元伝導体  
Pd(dmit)<sub>3</sub>塩の電子構造 / 異方的圧力効果 / まとめ

閉会挨拶 ..... 大瀧 仁志 209

演者紹介 ..... 211

# さまざまな金属錯体の働きと 金属錯体の化学研究の必要性



伊藤 翼

東北大学大学院理学研究科教授

周期表には100あまりの元素がありますが、そのうちの80ほどは金属元素です。金属元素のなかには30種類ほどの遷移金属があり、これらは、さまざまな酸化状態やスピン状態をとりえること、光吸収性や磁性をもつこと、その化学結合には柔軟性があり特異な方向性をもつことなど、物質の化学機能の多様性の源となる要素をたくさんもっています。遷移金属を含む錯体は、有機化合物や無機化合物が単独では実現できない多様な新しい化学機能をもつ優れた物質です。

昨今、優れた化学機能をもつ物質を設計し、人工的にその化学機能を発現させる素材として金属錯体が広く利用されるようになってきました。金属錯体は、化学の枠を越え大きな広がりを見せ、さまざまな分野に重要な影響と関連をもつようになってきています。

## 金属錯体とは

高校の化学 B のどの教科書にも「錯イオン」という項目が1ページほどにわたって記載されており、錯イオンとは「金属イオンに無機や有機の陰イオンや中性分子が結合したものと、定義されています。そして、錯イオンの

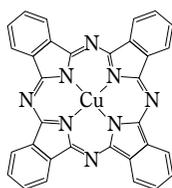
例として、銀にアンモニアが2分子結合して直線上に並んだ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ や、銅のアンモニア錯体 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、また正四面体型の亜鉛のアンモニア錯体 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ があげられています。また、鉄イオンを中心とする正八面体の頂点にシアン化物イオンが配列した構造をもつ錯イオンがあり、鉄イオンは2価および3価の状態をとることが可能で、それぞれの状態で色が異なることが紹介されています。

金属錯体とは、錯イオンと同じような組成をもっていますが、必ずしも電荷をもつわけではなく、金属イオンに中性分子、陽イオンなどが配位結合した化合物全般を含めた総称です。

この金属錯体の概念は、1893年、スイスのアルフレッド・ウェルナー(1913年度ノーベル化学賞)により提唱されました。以来、100年あまりが過ぎ、この間にさまざまな知識が体系化され、また、金属錯体が優れた機能をもつことが明らかにされてきました。

金属錯体や錯イオンの「錯」の字は、「錯乱、錯綜、錯覚」など、物事がはっきりせずよくわからないときに使う字のようです。ウェル

東海道・山陽新幹線(青)



東北・上越新幹線(緑)

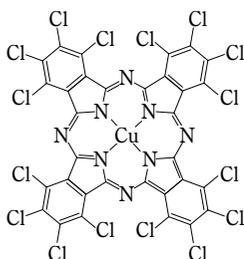


図1 身近な金属錯体・その1 新幹線の色

ナーがこの概念を発表した当時、配位子となる中性分子やイオンと金属との結合がよくわからなかったため、複雑でよくわからないという意味の名称「コンプレックス」をこの化合物群に与えました。明治時代の先輩がこの「コンプレックス」を日本語訳する際に、「錯」という字をあてはめたようで、当時の化学者の造語力は敬服に値します。正確な訳ではありませんが、難しい字をあてたため、特殊な難しい化合物のように思われがちです。しかし、錯体は身の回りにたくさん存在します。純粋な金属を除けば、金属を含む化合物はほとんどすべて錯体として存在しているといえます。

本シンポジウムのタイトルは「金属元素が拓く21世紀の新しい化学の世界」となっていますが、内容的には、「金属錯体が拓く21世紀の新しい化学の世界」と置き換えることができます。私たちの身の回りにたくさんの金属錯体が存在しますが、そのいくつかを紹介します。

### さまざまな金属錯体とその動き

金属錯体の特徴のひとつとして、多彩な色

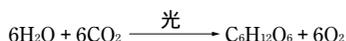
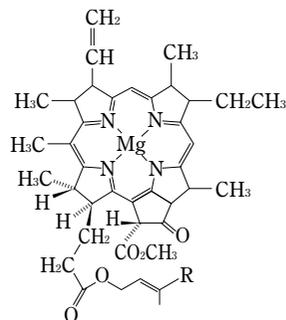


図2 身近な金属錯体・その2 クロロフィル

をもつことがあげられます。たとえば、少し前まで使われていた東海道・山陽新幹線の車体の青色や、東北・上越新幹線の緑色は、銅の周りを窒素原子がとりかこんだフタロシアニン銅と呼ばれる金属錯体です(図1)。たいへん安定で寒暑風雪に耐えられる優れた物質です。

また、植物の葉は、CO<sub>2</sub>を吸収して酸素を排出するという光合成を行っています。そのプロセスは複雑ですが、最初に光を吸収して反応を開始する過程をになう物質クロロフィルは、マグネシウムが中央にあり、その周りをとりかこんでいる有機分子の窒素がマグネシウムに配位した錯体です(図2)。

私たちの血液のなかのヘモグロビンは酸素の運搬機能をもっていますが、酸素の吸脱着機能は、そのなかに含まれる鉄がなっています。鉄は環状の有機分子にとりかこまれており、これも錯体のひとつとみなすことができます(図3)。

海産無脊椎動物の体内を流れて酸素を運搬するヘムエリトリンは、図4のように鉄イオンを2個含む構造をもっており、酸素をとり