

井 頭 麻 子

井頭 麻子

概要

- ・ 錯体とは？
 - ・ 身のまわりの錯体
 - ・ 錯体の性質
 - ・ 現在の「錯体化学」の研究の紹介
- ・ 私の研究の紹介・今後の抱負

金属イオン (M)

配位子 (L)

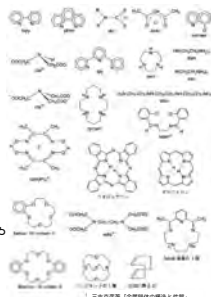
無機イオン：Cl⁻、O²⁻など
有機物

【錯】 (デジタル大辞泉)

- 【錯】 (ラ行カ段六群衆)
1 乱れて入りくむ。まじる。
2 まちがえる。あやまる。

(metal) complex

(有機物、金属、簡単なイオン化合物や
酸化物以外の複雑な化合物群)
coordination compound
(配位化合物)



金属イオン (M)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	1
Li	Be												B	C	N	O	F
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	I
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	1	1
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	1

全元素の80%以上
多様性

配位子 (L)

無機イオン：Cl⁻、O²⁻など
有機物

非金属元素の化学種設計性

The diagram illustrates the central role of Coordination Chemistry (錯体化学) and its connections to various chemical disciplines:

- 有機化学 (Organic Chemistry):** 炭素を中心とした化学設計性 (Carbon-centered chemical designability)
- 無機化学 (Inorganic Chemistry):** 金属を中心とした化学 (Chemistry centered on metals), 物性の宝庫 (Treasury of properties)
- 物理化学 (Physical Chemistry):** 計算・測定系 (Computational/Measurement systems)
- 触媒化学 (Catalysis):** 学際領域 (Interdisciplinary field)
- 学際領域 (Interdisciplinary Fields):**
 - Top-left: 学際領域 生体関連化学 (Interdisciplinary field: Bio-related chemistry)
 - Top-right: 学際領域 材料化学 (Interdisciplinary field: Materials chemistry)

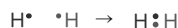
中心金属イオン(M)に「配位子(L)」とよばれる
分子またはイオンが配位結合により結合したもの



結合が比較的弱い
(結合したり離れたたり)

通常の結合：共有結合

結合する2つの原子が不対電子を出し合い、互いに共有することによって生じる化学結合のこと



結合が強い
(分解しない)

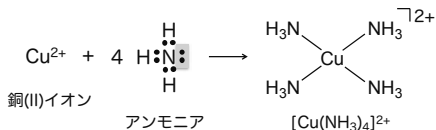
金属錯体とは？

中心金属イオン(M)に「配位子(L)」とよばれる分子またはイオンが配位結合により結合したもの



非共有電子対

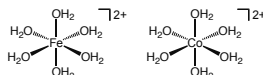
結合が弱い
(結合したり離れたり)



金属錯体の身近な例

1. 水溶液中の鉄やコバルトイオン

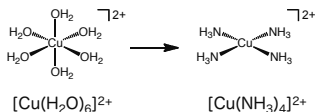
Fe^{2+} Co^{2+} として存在するのではなく
 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ として存在



金属錯体の身近な例

2. 銅イオンの色変化

硫酸銅の水溶液に濃アンモニア水を加えると
美しい濃青色の溶液になる



金属錯体の身近な例

3. ヘモグロビン

血液中の酸素運搬タンパク

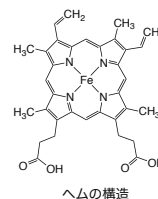
ヘモグロビンの中心には

鉄 (Fe) 錯体が存在し、

これが酸素と結合して

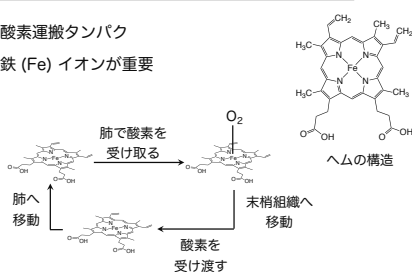
酸素運搬の機能を

果たしている



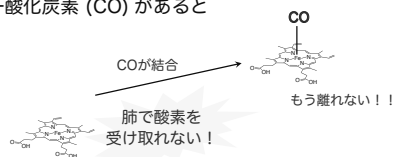
ヘモグロビンののはたらき

- ・酸素運搬タンパク
- ・鉄 (Fe) イオンが重要



一酸化炭素中毒

一酸化炭素 (CO) があると



一酸化炭素 (CO) の方が、
酸素 (O_2) より約200倍
鉄と結合しやすい

☆青酸カリ
(KCN)

CN-が
鉄と結合

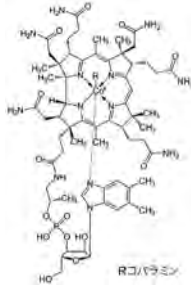
金属錯体の身近な例

4. ビタミンB₁₂

Co錯体

シアノコバラミン

メチルコバラミン

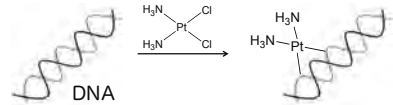
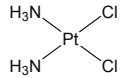


金属錯体の身近な例

5. シスプラチン（抗がん剤）

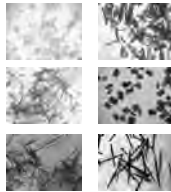
正常細胞ががん化すると、見境なしに細胞分裂を繰り返す。

細胞分裂が行われる際には、DNAを複製する必要がある。シスプラチンはDNAの複製を阻害する。

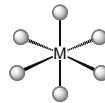


金属錯体の性質

1. さまざまな色を示す
2. 発光する
3. 磁性をもつ
4. 触媒活性を示す
5. 小分子を取り込む



金属錯体の構造と色



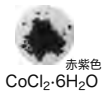
暗緑色
CrCl₃·6H₂O
([Cr(H₂O)₆]Cl₃)
Cr: クロム



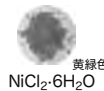
ピンク
MnCl₂·4H₂O
Mn: マンガン



薄緑色
FeCl₂·4H₂O
Fe: 鉄



赤紫色
CoCl₂·6H₂O
Co: コバルト

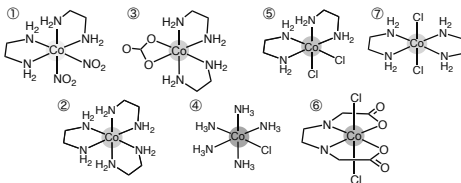


黄緑色
NiCl₂·6H₂O
Ni: ニッケル



水色
CuCl₂·2H₂O
Cu: 銅

金属錯体の構造と色



色の見える仕組み

光が吸収されると・・・

その補色が人の目に見えてくる

450 nm (青) を吸収 → 橙に見える

530 nm (緑) を吸収 → 赤に見える

580 nm (黄) を吸収 → 紫に見える

650 nm (赤) を吸収 → 緑～青に見える

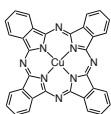


金属錯体は、ちょうど可視光線を吸収できるため、さまざまな色を示す

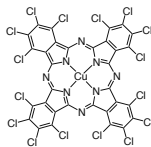
★ 多くの有機化合物は、可視光線を吸収しないため無色

さまざまな色を示す錯体

新幹線や道路標識などの塗料として使われている銅錯体



東海道新幹線の青



東北新幹線の緑

さまざまな色を示す錯体

塩化コバルト六水和物 水に溶かす アセトンに溶かす (水が少ない条件)

塩化コバルト (無水)

赤紫色

青色

ピンク色

青色

H₂O (水)

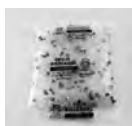
Co

Cl

塩化コバルトの利用

シリカゲル (乾燥剤) SiO₂·nH₂O

色は無色。
小さい穴がたくさんあり (多孔質)、そこに水を取り込む。



フライパンで焼くと水が蒸発して復活！

磁石の性質を示す錯体

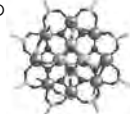
単分子磁石

1つの分子 (単分子) だけで磁石の性質を示す

究極の高密度記録の可能性

1分子が1個のメモリとして働くと
すると、1モルで 6×10^{23} ビットの
メモリ

片面1層DVDディスクの15兆倍



マンガン12核錯体

触媒としての錯体

さまざまな有機反応における触媒としてはたらく。

「不斉触媒」の開発

野依良治先生

1966年に、
「左右」を識別する働きを持つ独自の「触媒」を開発し、
「不斉合成」の可能性を世界で初めて提案した。

→ ノーベル化学賞
受賞対象の研究成果

不斉触媒の重要性



ちょうど鏡に写した関係と同じ。

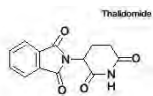
- ・「構成要素 (指の数や形、大きさ)」は同じだが、「右手」は決して「左手」にはなり得ない。
- ・分子の世界にも、構成する原子の数や種類は同じであるが、その並び方の違いで性質が異なるものがある。
(鏡像異性体、または光学異性体という。)

不斉触媒の重要性

自然界は、物質の「右」と「左」を巧みに作り分けているが、人工的に合成すると、通常、「右」と「左」の物質が同じ割合で生成してしまう。

【鏡像異性体の悲しい歴史】（昭和30年代）

「サリドマイド」（イソミン）（睡眠薬）による薬害



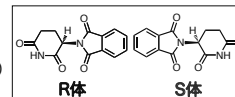
不斉触媒の重要性

【鏡像異性体の悲しい歴史】

「サリドマイド」（イソミン）

R体：催眠作用（有効作用）

S体：胎児の催奇形性



薬として売られていたのは
「R体」と「S体」が混合したものだ

事件後、S体に「催奇形性」があることが判明。
当時はR体だけを生産する技術もなかった。

全世界で5800人（※死産約3割を含む）もの被害者を出したといわれている。

多孔性配位高分子

- 分子やイオンの選択的分離・吸蔵・吸着・排出
エネルギー、環境、生体にかかわる気体（水素、二酸化炭素、メタン、アセチレンなど）の大量かつ安全貯蔵
- ナノ合成容器・触媒・構造決定
分子の反応位置、立体規則性、高分子の分子量の制御、未知試料の構造決定
- センサー・物性制御
プロトン・イオン伝導、化学的・物理的刺激による物性変化

放射性セシウムの除去

- ナトリウムやカリウムと同じ第1族元素
➡ 性質が似ているため、分離が難しい
- 周期が違うので、大きさが異なる
（周期表の下にいくほど大きくなる）

ブルシアンブルーを用いて Cs⁺ を選択的除去

「錯体化学」の研究

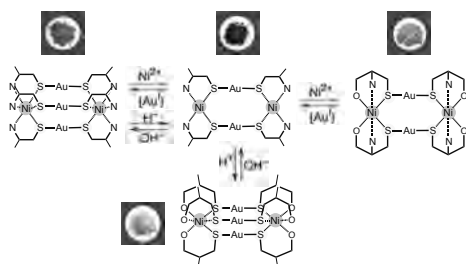
- 多核金属錯体・錯体超分子の合成
構造的な多様性
金属イオンを集めると、様々な物性、反応性を示す
- 新規物性の開発・物性の制御
磁石・発光・スイッチング素子・伝導性・誘電性
- 新規触媒系の開発
有機反応の制御
- 生体系の模倣
生体内ではさまざまな難しい反応が起こっている（光合成など）。その反応機構の解明・模倣。

これまでの研究内容

金属錯体の合成・構造決定・物性制御

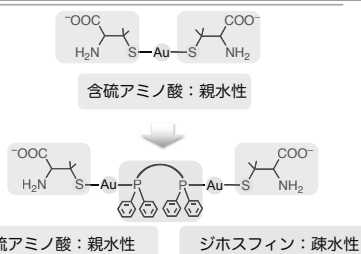
- 多核金属錯体の合理的合成
～異なる金属イオンをどのように集めるか～
- 金属超分子の構築
～水素結合のような弱い相互作用を用いて構造体を組み上げる～
- 物性の制御
～金属イオン間の磁氣的相互作用をコントロールするには～

Au^INi^{II} 多核系の相互変換

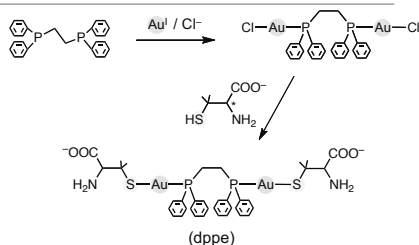


Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 2422

錯体配位子の設計

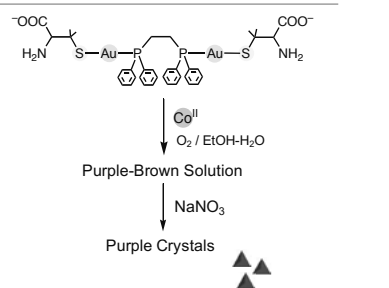


錯体配位子の設計



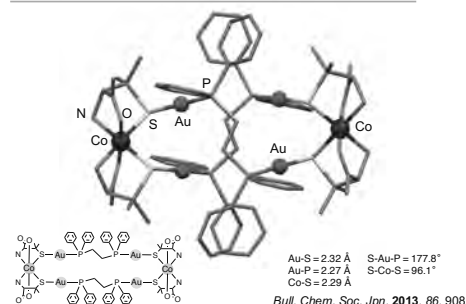
Bull. Chem. Soc. Jpn. 2013, 86, 908.

コバルトイオンとの反応



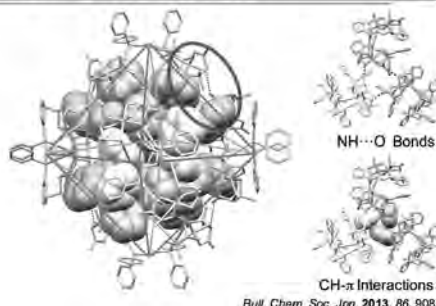
Bull. Chem. Soc. Jpn. 2013, 86, 908.

[Au₄Co^{III}₂]²⁺ 錯体の分子構造



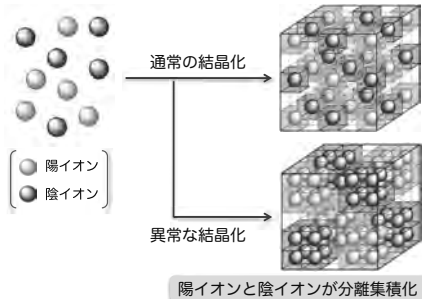
Bull. Chem. Soc. Jpn. 2013, 86, 908.

[Au₄Co^{III}₂]²⁺ 錯体の自己集合

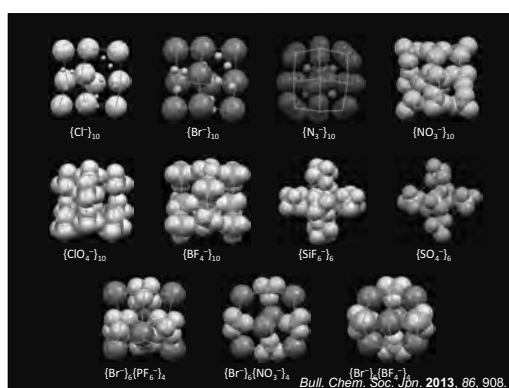


Bull. Chem. Soc. Jpn. 2013, 86, 908.

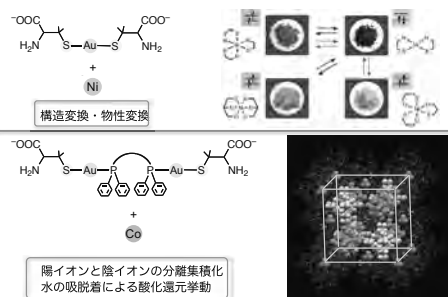
異常な集合化挙動



陽イオンと陰イオンが分離集積化



まとめ



今後の展開

- ・多核金属錯体の合理的合成
～異なる金属イオンをどのように集めるか～
- ・金属超分子の構築
～動的挙動～
- ・物性の制御
～磁性から、伝導性・誘電性への拡張～