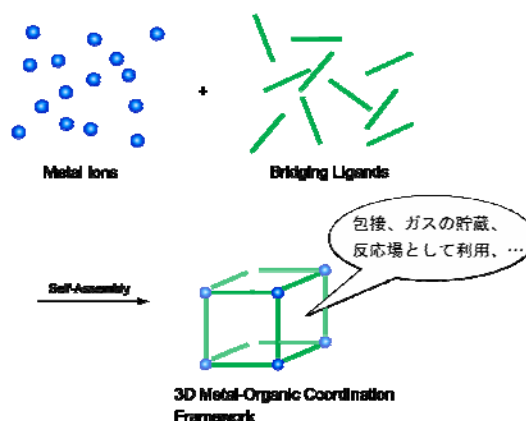


ディビジョン番号	16
ディビジョン名	有機結晶

大項目	1. 構造
中項目	1-1. 結晶分類
小項目	1-1-5. 超分子結晶

概要（200字以内）

超分子結晶は、有機結晶と金属錯体結晶に大別される。本レポートでは、後者を取り上げた。金属錯体結晶の構造構築に関する研究は一定の成果を収め、現在では、結晶中に形成される配位空間の利用に関する研究が盛んである。その中で、この空間を気体分子の貯蔵に利用した研究が国内外で大きな成果を上げつつある。一方、溶液中における自己集合型かご型錯体の出現により、今後はなぜ結晶でなければならないのか、その理由付けが難しくなると予測される。



現状と最前線

超分子結晶は、有機物のみからなる有機結晶と金属イオンと有機配位子からなる金属錯体結晶（集積型金属錯体結晶）に大別されるが、両者の目指す機能性に大差はない。主な機能性として、いわゆるホストゲスト（分子認識）と機能性分子（金属錯体を含む）の三次元的な配列及び相互作用に基づいた伝導性、磁性、スピントロニクス現象等がある。この中で、筆者の専門分野である金属錯体結晶におけるホストゲスト化学の現状について簡単に紹介したい。

金属錯体結晶は、金属イオンとそれを架橋する有機配位子が自己集合することで形成される（図1）。この時、金属イオンの配位構造と有機配位子の形状から金属錯体結晶の三次元構造の大部分が決定される。つまり金属錯体結晶の構造は、ある程度予測・制御が可能である。このことが、結晶構造の制御が難しい有機結晶に比べて大きな利点となっており、今日金属錯体結晶に関する研究が盛んになされている理由の一つである。

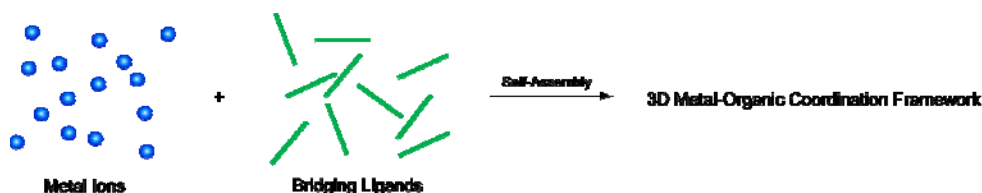


図1. 金属イオンと有機架橋配位子から構築される金属錯体結晶

これまで様々な形状・性質を有する有機配位子が考案され、それらを用いた金属錯体結晶に関する研究が盛んに行われてきた。<sup>[1]</sup>その結果、金属錯体結晶の構造構築に関する研究は一定の成果を収めたと言える。現在では、結晶中に形成される空間（配位空間）をどのように利用するのがホストゲスト化学における金属錯体結晶の主要な研究課題の一つである（図2）。これに関して、近年大きな成果を上げているのが、この空間を気体分子（窒素・酸素・メタン等）の貯蔵庫として利用した研究である。中でも、京都大学のグループは、爆発限界を遙かに超えた高濃度のアセチレンを安定に貯蔵可能な金属錯体結晶の開発に成功しており、機能性材料として金属錯体結晶が利用可能であることを示した好例と言える。<sup>[2]</sup>

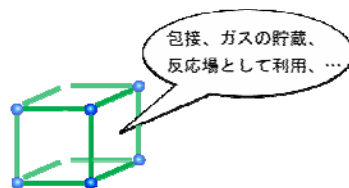


図2. 配位空間を利用する

一方、配位空間を分子の包接以外の用途に用いた例は驚くほど少ない。気相中や液相中とは異なり、配位空間中に存在する分子は周囲の有機配位子と相互作用するだけではなく、空間的な制約も受ける。その結果、分子運動が言わば凍結された状態となり、配位空間中で分子はある一定の配向を取る。これらを利用して、触媒作用を含めた反応場としてこの配位空間を用いることができれば、大きな成果をあげることができると予測される。

近年、溶液中における自己集合型かご型錯体に関する研究が大きな成功を収めつつある。<sup>[3]</sup>溶液中で行えることをなぜ結晶中で行わなければならないのか、その理由付けが難しくなりつつあることがホストゲスト化学における金属錯体結晶そして有機結晶の共通の課題である。

[1] S. Kitagawa et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004)

[2] R. Matsuda et al., *Nature*, **436**, 238 (2005)

[3] M. Fujita et al., *Acc. Chem. Res.*, **38**, 371 (2005)

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

配位空間を反応場として積極的に利用した研究

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

キーワード

有機結晶、金属錯体結晶、ホストゲスト、配位空間