

高分子金属錯体 Macromolecule metal complex

平林美知子 ・ 小川昭二郎

Michiko HIRABAYASHI ・ Shojiro OGAWA

(お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

1 はじめに

高分子と金属イオンの錯体, 「高分子金属錯体」はポリマーに錯体化学的機能を付与しようとする, 一つの機能性高分子としてとらえられる. いくつかの例を図 1 に示すが, 物理化学的に見れば, 有機高分子と金属イオンの複合体として分類でき, 様々な機能が期待される.

高分子工業が, 従来の汎用高分子の製造から, もっと知恵を持った機能性高分子の製造へと方向転換している今, 高分子金属錯体は増々重要になりつつある. ここでは高分子金属錯体の定義や特徴, 機能について述べる

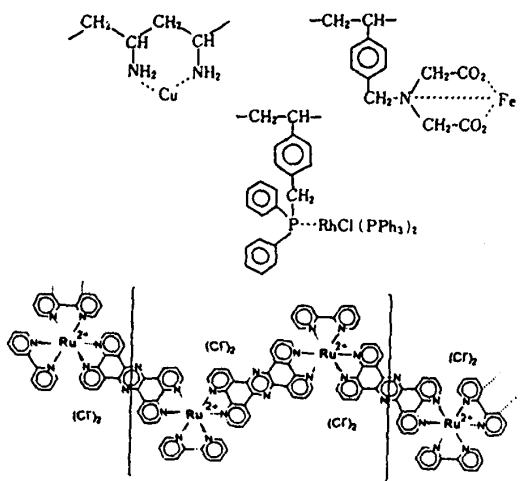


図1 高分子金属錯体の例

2 高分子金属錯体の定義と分類

高分子金属錯体は一般に, 高分子と金属との結合様式に基いて定義, 分類されている.

まず最も一般的な高分子金属錯体としては, 「①高分子配位子との配位結合型錯体」が挙げられ図 2 の様な一般式で表すことが出来る. L は配位子を示す. L が高分子の主鎖を形成している場合と L が側鎖についている場合があるが, 後者が一般的である.

金属が主鎖に直接配位している前者の方が, かたち (配座) を変える時の動きが鈍いという特徴がある.

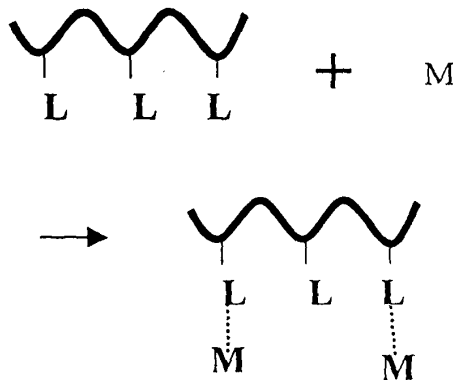


図2 高分子配位子に金属が配位して高分子金属錯体が形成する

前項のような, 高分子配位子に対して金属が

配位して高分子金属錯体を作るのとは対照的に、低分子金属錯体同士が配位結合することにより高分子化するタイプのものがある。このタイプのものは「②高分子化金属錯体」として分類される。

図3に示すように a)多官能型配位子に順次金属 M が配位して高分子化するもの、b)架橋配位子を共通に持つことによって金属間の橋かけが起こり高分子化するもの、c)金属-金属間の直接相互作用（あるいは大環状配位子間の直接相互作用）により高分子化するものなどがある。

これらの高分子錯体は構造が確定して硬いのが特徴で、分子量もあまり大きくない場合が多い。

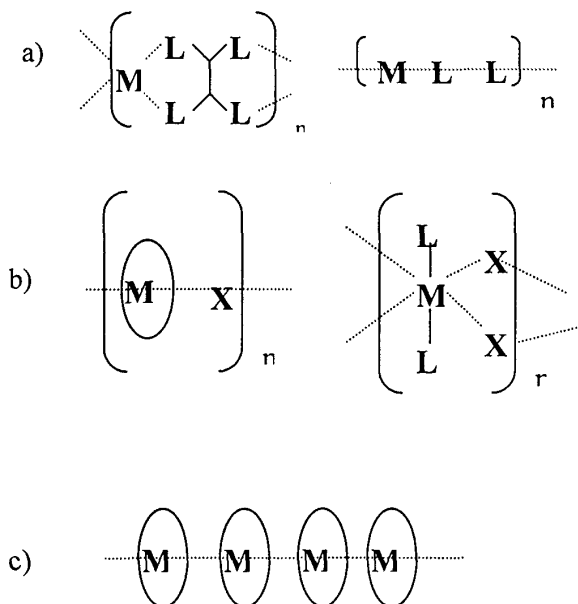


図3 低分子金属錯体が高分子化してできる高分子金属錯体 (Lは配位子, Mは金属を表す)

前述の二項以外に分類されがたいもので、重要

な物を例示すると「金属クラスター分散系」などが有る。金属クラスターなどが水溶性高分子などに保持され媒体中に分散したものである。高分子と金属との相互作用には配位結合も含まれているようであるが、主な力は疎水相互作用であり、ほかに静電相互作用、水素結合など多くの力が関わっている。^{1) 4)}

3 高分子金属錯体の特徴

高分子金属錯体が注目されているのは、その多様性と先端機能材料への期待のためである。その特徴は高分子に由来するものと錯体に由来するものがある。高分子であるため材料性と複合性が豊かであり、錯体であるため多様性と高い機能性を示すのが特徴となっている。

高分子錯体の最も重要な特徴として、①材料性（材料として使いやすい）が挙げられる。一般的に高分子は成型加工性に優れておりフィルムにも、繊維にも、管にも成形することができる。金属錯体自身は水に溶けたり、空気に不安定だったりするものがあるが、これを高分子錯体にすると、不溶となり、空気に対しても安定になることが多い。不溶化すれば、分離・回収が容易になるし様々な形に加工して使うことができる。また、空気に対して安定となると材料として使い易くなる。窒素下での取り扱うのは面倒だが空気下で扱ってよければ明らかに操作性は向上する。

次に高分子金属錯体と特徴として挙げられるものに②高機能化（高分子を用いることによ

ってより高度な機能を発揮できるようになる特徴)が挙げられる。例えば錯体を形成する中心金属を濃縮して配置したり、逆に希釈分散して配置する事により、より高い機能設計を可能にする様な効果である。さらに高次構造を制御したり、配位子を規則正しく並べる事により、金属錯体の立体構造を制御できるし、異種の錯体を並べて多機能化を図ることも出来る。また、高分子の巨大な立体障害を利用すると、金属の空配位座を空けたまま安定に保つことも可能となる。^{1) 2)}

4 高分子錯体の機能

高分子錯体の機能には、化学機能と物性機能があり、これらは分離機能、生理機能、物性機能などに分けられる。

分離機能は化学機能の一つである。高分子錯体は分子を認識し、分離・精製する機能を持つ。

高分子錯体の分離機能としては、(1)イオン交換樹脂、キレート樹脂などによるイオン分離、(2)高分子に固定化したクラウンエーテルなどの包接作用を利用した分子認識、(3)高分子金属錯体による分子の分離などが有る。(1)の技術は海水の淡水化などで応用されている。(2)の分野ではより高度な分子認識機能を持つ超分子の構築に注目が集まっている。(3)の分野では酸素など気体の分離のために溶液系の吸収剤、分離膜などが開発されている。一例を図4に示す。

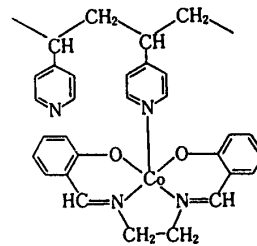


図4 酸素を分離する高分子金属錯体

高分子錯体は生理機能の発現にも色々関わっている。体内での異物認識、排除機能にも関係しているし、身体にはビタミンとともに各種ミネラルが必要というのも高分子錯体が関わっているからである。はげと亜鉛が関係深いなど多くの例が知られている。薬理機能を持つ高分子錯体も興味を持たれている。例えばシスプラチンは白金錯体で抗癌効果が知られているが副作用も強い。そこで高分子を用いてターゲティング機能を付与して患部に直接作用するようにしたりして副作用を少なくする工夫がなされている。

高分子錯体の機能で最も重要なものは物性機能であり、静的物性機能と動的物性機能に分けられる。前者には光電子、電気、磁気などの物性機能があり、後者はそれらの間の交換機能、エネルギー変換機能である。

前者で言えば金属錯体は、いろいろな色を持っているので、顔料、染料などの色素材料として使われている。これを高分子中に分散することにより有機系のレーザーディスクが作れる。

電気機能といえば、導電性ポリマーがある。共役π電子を持つポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロールなどを錯形成すると導電

性を示す。この分野については膨大な研究があり、導電性ポリマーを利用したポリマーバッテリーも研究されている。¹⁾

高分子金属錯体の磁氣的性質についても、すでに興味有る研究成果があがりつつあるが、応用に繋がるにはいま少し地道な研究が必要であると言われている。³⁾

エネルギー変換機能には、エネルギーの有効利用を目的としたものと、センサーなどエネルギー形態を変えることによる情報伝達・記録を目的としたものがある。植物の光合成は光エネルギーを化学エネルギーに変換するものであり、クロロフィル（マグネシウム錯体）や鉄錯体を含んだ高分子系で行われていることは良く知られている。

錯体色素の光電変換は情報機能と深く関わり、世界の大学、企業で研究が行われている。

参考文献

- 1 戸嶋直樹「高分子錯体」共立出版（1990）
- 2 土田英俊「高分子錯体の基礎」学会出版センター(1989)
- 3 荻原信衛「有機金属ポリマー」学会出版センター（1989）
- 4 遠藤剛「新しい機能性高分子の分子設計」CMC（1991）