

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：32403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620065

研究課題名(和文)磁性配位ナノ空間を利用した絶対不斉合成

研究課題名(英文)Attempts toward Asymmetric Syntheses with No Chemical and Physical Chiral Sources

研究代表者

秋田 素子 (AKITA, Motoko)

城西大学・理学部・教授

研究者番号：30370125

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：光に対して透明な分子性磁性体を用いて磁性配位ナノ空間を構築し、その微小空間内部の強磁場と常光を用いた絶対不斉合成を行うことを目的とし、アミノ酸の光分解による不斉富化を目標としたDL-アミノ酸を配位子とする新規遷移金属錯体、および有機分子を包接した強磁性体である有機無機ペロブスカイト化合物の合成を行い、構造と磁性を明らかにした。さらにこの研究過程において金属ポルフィリンを構成要素とする一次元ナノ空孔を有する配位高分子の合成に成功し、その空孔への分子の吸脱着を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A series of metal-organic molecule-based magnets which included organic molecule as reactants were synthesized, and their crystal structures and magnetic properties were studied. Hydrothermal synthesis of DL-or D,L-AP with Co(II) gave 1D chain structures which magnetic interactions were paramagnetic down to 1.8 K. On the other hand, DL-or L-Glu gave 3D network which showed antiferromagnetic behaviors. Perovskite structures were proposed as ferromagnetic host molecules. Four new copper(II) complexes were prepared by the reaction of substituted anilinium salts and CuCl₂. Magnetic measurement of these complexes showed that three were ferromagnet with the TC= 8 K and one was weakferromagnet with the TN= 9 K.

研究分野：構造有機化学、超分子化学、物性化学

キーワード：分子性磁性体 有機無機複合化合物 溶媒熱合成 ペロブスカイト型化合物 配位高分子 金属ポルフィリン 超分子

1. 研究開始当初の背景

近年目覚ましい発展を遂げた分子性磁性体の次世代の研究分野としてキラル磁性が注目されており、キラルな磁気構造に基づく特異な物性発現に関して物理・化学両面から精力的に研究が行われている。磁気不斉二色性 (MChD) はキラルな磁性体のみに見られる新しい磁気光学効果で、「常光がキラル磁性体を通過する場合、磁性体の磁化の方向と常光の進行方向が平行か反平行かで吸光度が異なる」というものである。常光と磁化の方向の関係をキラリティーの違いで置き換えて「常光がキラル磁性体を磁化と平行 (または反平行) に通過する場合、*R*体と*S*体で吸光度が異なる」と考えても良い。以上の背景から「磁場中では*R*体と*S*体の常光に対する吸光度が異なる、すなわち*R*体と*S*体の常光による光反応の効率が異なる」ことを期待し、この現象を利用した常光とラセミ体を用いた絶対不斉合成の実現を目指すこととした。

2. 研究の目的

本研究の目的は構造設計可能かつ光に対して透明な分子性磁性体を用いて磁性配位ナノ空間を構築し、その微小空間内部の強磁場と常光を用いた絶対不斉合成を行うことである。

3. 研究の方法

本研究では反応基質を包接可能な強磁性ホスト化合物の合成が必須である。有機分子を包接した磁性金属錯体は多数あるが、磁性体の内部空間を反応場として用いる場合、同様の構造を保ったまま様々な分子を包接可能なことが望ましい。以上の観点から二次元層状磁性体である (1) 遷移金属水酸化物、(2) ペロブスカイトの層間に有機分子を取り込んだ化合物を合成することとした。また、より大きな包接空間をもつ磁性錯体を得ることを目的に (3) 金属ポルフィリンを構成要素とする磁性体の合成を行った。取り込ませる有機分子として *D,L* および *DL* アミノ酸、芳香族および脂肪族アミン等を用い、磁性体の単結晶の作製は拡散法、蒸発法、溶媒熱合成法等を用いた。得られた試料について単結晶を用いた X 線結晶構造解析、多結晶を用いた各種分光測定、熱測定、元素分析および SQUID 磁束計を用いた磁気測定を行い、化合物同定と結晶構造・磁気構造の決定を行った。

4. 研究成果

(1) 遷移金属(II)-アミノ酸錯体

7 種のアミノ酸 (*L*-Asp, *D*-Asp, *DL*-Asp, *L*-Glu, *D*-Glu, *L*-Ser, *L*-ArgHCl) と 4 種の遷移金属 (Cu, Ni, Co, Mn) 硝酸塩、塩基として 1 M 水酸化ナトリウム水溶液を用いて水熱合成を行い、Asp, Glu と Cu(II), Co(II) の組み合わせから 5 種の結晶性の生成物を得た。いずれも当初期待した遷移金属水酸化物層

状磁性体では無かったが、*L*-Asp_Cu(II), *D*-Asp_Cu(II), *DL*-Asp_Cu(II) は $[\text{CH}(\text{NH}_2)(\text{COO}^-)\text{CH}_2\text{COO}^-]\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2$ の組成をもつ一次元鎖構造、*L*-Glu_Cu(II), *L*-Glu_Co(II) は $\{[\text{CH}(\text{NH}_2)(\text{COO}^-)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-]\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})\}(\text{H}_2\text{O})$ の組成をもつ三次元網目状構造をしていることが分かった。図 1 は *D*-Asp_Cu(II) の鎖状構造 (上、*b* 軸投影図)、

L-Glu_Cu(II) の網目状構造 (下、*a* 軸投影図) である。

D-Asp_Cu(II), *D*-Asp_Cu(II) は共に図 2 に示す配位様式であり、ほぼ同じ一次元構造を有するにも関わらず前者は反強磁性体、後者は常磁性体であった。これら磁気挙動の違いは一次元鎖の最近接部位の距離の違いに起因すると考えられる。

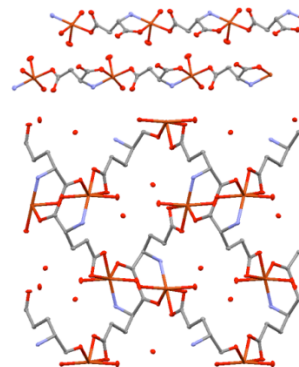


図 1. (上) *D*-Asp_Cu(II) 及び (下) *L*-Glu_Cu(II) の結晶構造

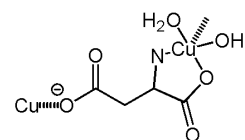


図 2.

(2) 有機無機複合ペロブスカイト化合物

(1) の水熱合成を用いる手法では反応基質であるアミノ酸を含む磁性体が得られたものの結晶構造の予測や強磁性体の構築が困難であったことから、層状有機-無機複合ペロブスカイト型化合物 $(\text{R}-\text{NH}_3)\text{MX}_4$ ($\text{R}=\text{alkyl, aryl}$; $\text{X}=\text{halogen}$) に着目し、反応基質を層間に包接した磁性体の調製を試みた。有機-無機複合ペロブスカイト型化合物は金属ハロゲン化合物が形成する層間に有機アミンが挿入された構造をもち、磁性は金属ハロゲン化合物が形成する二次元シート層が担う。本研究では塩化アニリニウム類縁体と塩化銅の組み合わせから 5 種の結晶性の化合物 **1-5** を得た。そのうち **1-4** はいずれも $(\text{Ar}-\text{NH}_3)\text{CuCl}_4$ の組成をもつペロブスカイト構造を有し、**1-3** は $T_c=8.0$ K, **4** は $T_c=9.0$ K の強磁性体であることを明らかにした。一例を図 3, 4 に示す。一方 **5** は $(\text{Ar}-\text{NH}_2)\text{CuCl}_2$ の組成をもつ銅(II)イオンに 2 つ

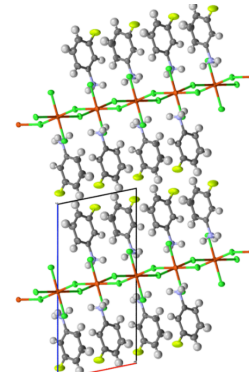


図 3. **2** の結晶構造 (*b* 軸投影)

の塩化物イオンと中性の Ar-NH₂ が 2 分子四面体配位した構造であり、約 500 Oe のヒステリシスを伴う T_N = 9.0 K の弱強磁性体であることが示された。他に脂肪族環状アミンを用いた銅(II)錯体の合成を試みたが現在までに磁気転移を有する錯体は得られていない。

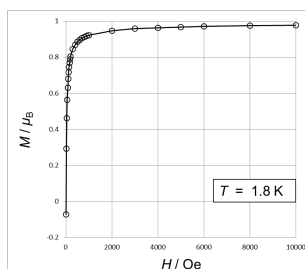
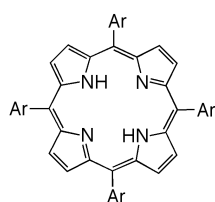


図 4.2 の磁化曲線

(3) 金属ポルフィリン超分子磁性体

メソ位に 0-4 個のピリジル基を有するテトラアリアルポルフィリン、遷移金属酢酸塩および塩基を用いた溶媒熱合成を行った。テトラ(4-ピリジル)ポルフィリン、酢酸マンガ、



Ar=Ph or 3-Py, 4-Py

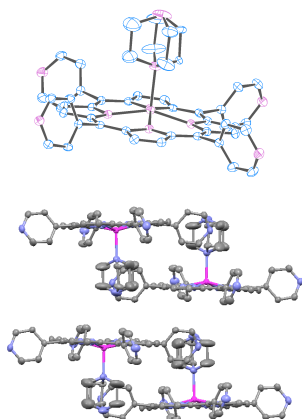


図 5. マンガン(II)-テトラ(4-ピリジ

ル)ポルフィリン・DBU の結晶構造

T_N=35 K の弱強磁性体であることが示された。また 1-3 個の 3-ピリジル基を有する一連の化合物 (MPyTPPH₂, *cis*- or *trans*-DPyDPPH₂, TPyMPPH₂, TPyPH₂) と酢酸マンガ(II), 酢酸コバルト(II), 酢酸銅(II)、DBO の組合わせからは金属ポルフィリンのみからなる一次元鎖状錯体、二次元シート状錯体が得られた。一例として *cis*-DPyDPPMn の結晶構造を図 6 に示す。このうち Mn(II)錯体はいずれも 1.8 K まで常磁性的挙動を示したが、磁場下冷却(FC)ゼロ磁場下冷却(ZFC)測定を行ったところ 38 K 以下から両者の値に見られ、25 K 以下で ZFC 測定での χ_{mol} の値はほぼ 0 となった。以上の結果より 38 K 付近に何らかの転移があることが示唆されたが、どのような原因によるものか現在のところ不明である。

塩基として DBO の他、ピラジン(pz)、ピリジン(bpy)を用いた場合でも、図 5 に示した化合物が得られた条件以外では軸配位子

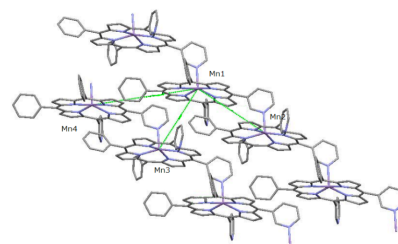


図 6. *cis*-DPyDPPMn の鎖状構造

として DBO, pz, bpy を含む超分子構造体は生成しなかった。一方塩基を用いずテトラアリアルポルフィリンおよび遷移金属酢酸塩のみで溶媒熱合成を行うと、テトラ(4-ピリジル)ポルフィリンと酢酸コバルト(II)の組合わせから一次元チャンネル構造を有する配位高分子(図 7) が得られた。このナノチャンネルは有機分子を取り込むのに十分な大きさがあるためゲスト交換による反応基質の導入を試みたが、揮発性溶媒分子以外の有機分子の取り込みは起こらなかった。

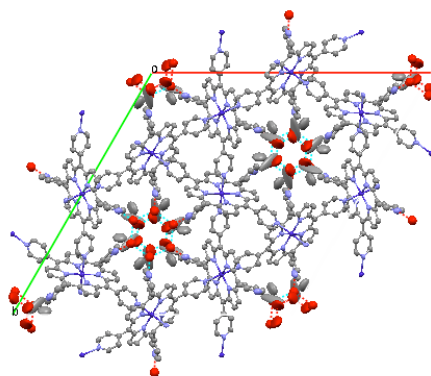


図 7. テトラ(4-ピリジル)ポルフィリンコバルト錯体の結晶構造 (c 軸投影)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 5 件)

- ① 花井章博、青山政嗣、飯島英亮、秋田素子、“ナノチャンネルをもつポルフィリン配位高分子の合成と包接溶媒分子の吸脱着”、第 9 回有機π電子系シンポジウム (2015 年 11 月 20 日、犬山)
- ② 花井章博、青山政嗣、飯島英亮、秋田素子、“溶媒熱合成法によるポルフィリン超分子の構築”、第 26 回基礎有機化学討論会 (2015 年 9 月 26 日、松山)
- ③ 佐々木祥利、秋田素子、“アミン塩酸塩-銅(II)錯体の構造と磁性”、日本化学会大 95 春季年会 (2015 年 3 月 28 日、船橋)
- ④ 馬場翔太、秋田素子、“溶媒熱合成法による金属ポルフィリン超分子の合成と磁性”、日本化学会大 95 春季年会 (2015 年 3 月 28 日、船橋)
- ⑤ 花井章博、小林啓二、榎本真哉、秋田素

子、“溶媒熱合成法による金属ポルフィリン超分子の構築”、第 22 回有機結晶シンポジウム（2013 年 10 月 30 日、札幌）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

秋田 素子 (AKITA, Motoko)

城西大学・理学部・教授

研究者番号：30370125

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし