



*Young
Coordination
Chemist's
Association
JAPAN*

錯体化学若手の会 関東支部 平成21年度第2回勉強会

講演要旨

平成21年11月28日(土)

東京理科大学神楽坂地区10号館1階1011教室

プログラム

- 14:00 開会
- 14:10～14:50 宮里 裕二先生（東京理科大学理学部1部化学科）
「Nラジカルを容易に発現するルテニウム—ジオキソレン錯体」
- 14:50～15:30 石塚 智也先生（筑波大学大学院数理物質科学研究科）
「超分子集積化による異種多核シフ塩基錯体の物性制御」
- 15:30～16:10 川崎 常臣先生（東京理科大学総合研究機構）
「炭素同位体置換によるキラル化合物が引き起こす不斉自己触媒反応」
- 16:10～16:30 コーヒーブレイク
- 16:30～17:30 栄長 泰明先生（慶應義塾大学工学部化学科）
「界面化学制御による磁性の光制御」
- 18:30～ 懇親会

N ラジカルを容易に発現するルテニウム-ジオキソレン錯体

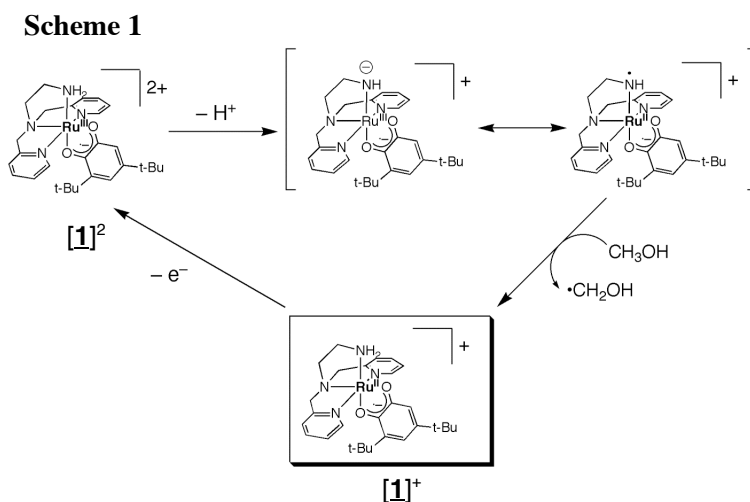
東京理科大学理学部化学科 宮里裕二

(yujisc@rs.kagu.tus.ac.jp)

アミニルラジカル ($R_2N\cdot$, $R = \text{alkyl, H}$) は、様々な有機基質から $H\cdot$ (水素原子) の引き抜き反応を誘発する反応性の高いラジカル種として古くから知られている[1]。アンモニア分子の結合解離エネルギー (**Bond Dissociation Energy**: $BDE = 108 \text{ kcalmol}^{-1}$) は、メタン分子の BDE ($104.9 \text{ kcalmol}^{-1}$) よりも大きな値を示すことからアミニルラジカルが反応性の高いラジカル種であることは明らかである。一方、アミニルラジカルを生成するには、光による均一結合解離反応や強力な酸化剤を用いる必要があるために、アミニルラジカルを生成させることは決して容易なことではない。しかしながら、金属中心にアミド配位子 (NR_2 , $R = \text{alkyl, H}$) が配位すると、アミド配位子上の lone pair 電子が金属中心とアミド窒素中心のどちらに存在するかによって $\{M^+ - NR_2\}$ で示されるアミド型と $\{M - \cdot NR_2\}$ で示されるアミニルラジカル型になることが容易に理解できる。つまり、 $\{M^+ - NR_2\}$ 型と $\{M - \cdot NR_2\}$ 型は互いに互変異性の関係にある。ところが、これまでに報告されている金属錯体ではアミド型 $\{M^+ - NR_2\}$ として存在する場合はほとんどであった。2005 年に Grützmacher らによって安定なアミニルラジカル錯体 ($\{Rh^I - \cdot NR_2\}$) が報告されて以来、N ラジカル錯体の化学が注目を集めてきている[2]。本講演では、アミニルラジカル錯体に関する我々の研究成果を発表する。

酸-塩基反応によって生成する N ラジカル中間体[3]

Ru(III)-sq (sq = semiquinone) 状態である $[Ru^{III}(NH_2\text{-bpa})(Bu_2sq)](PF_6)_2$ (**1**) のメタノール溶液に 1 当量の *tert*-BuOK を加えると、Ru(II)-sq 状態 (**1**)⁺ へ還元された。これと同時にメタノールの酸化生成物であるホルムアルデヒドも検出された。溶媒を 2-propanole や benzylalcohol に変えても同様な変化が観測され、それぞれのアルデヒド体の生成も確認されたことから、錯体 **1**²⁺ はアルコールに対する酸化反応性を持つと結論付けられる。しかも、この反応は塩基である *tert*-BuOK 存在条件下でのみ進行することから、アミノ基の脱プロトン化が反応を開始する鍵となっており、塩基添加によって反応活性種である Ru(II)-sq-アミニルラジカル種が生成したと考えられる。予想反応



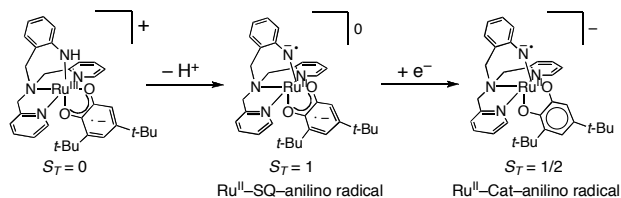
機構をスキーム 1 に示した。また、塩基 100 当量存在条件下、メタノール溶液中において反応生成物である([1]⁺)を電気化学的に+0.4 V (vs SCE)で酸化して[1]²⁺を再度生成させると触媒的に反応が進行した (ターンオーバー数 100)。

Nラジカル中間体の安定化とその証明^[4]

アミン部位をアニリン部位へ変換することでアミニルラジカル中間体の安定化に成功した。**2** ([Ru^{III}(NHPh-bpa)(Bu₂sq)]ClO₄) に 1 当量の塩基を加えて得られる [Ru(NPh-bpa)(Bu₂sq)] (**3**) は、三重項状態

の EPR スペクトルを示し、更に共鳴 Raman スペクトルにおいて 1560 cm⁻¹ と 1505 cm⁻¹ にアニリノラジカルに基づく伸縮振動を示した。この結果は、塩基による脱プロトン化によって N ラジカルが生成することを意味している。また、窒素原子との hyperfine coupling を明瞭にするために、**[3]** の 1 電子還元体 **[3]⁻** ([Ru^{II}(•NPh-bpa)(Bu₂cat)]⁻) を得た。**[3]⁻** の EPR スペクトルは、*g*_{av} = 2.05 であり、¹⁴N の核スピン (*I* = 1) との hyperfine coupling によって 3 本に分裂 (*A* = 8.2 mT) したスペクトルとなった。また、**[3]⁻** の DFT 計算結果よりラジカルスピンの 64% がアニリン窒素上に存在している事が確認された。

Scheme 2



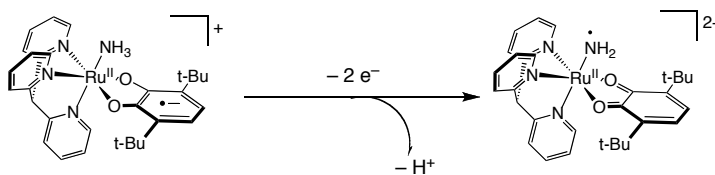
Nラジカルの自発的生成^[5]

アンミン配位子を持つ Ru(II)-sq 錯体 ([Ru^{II}(tpm)(3,6-Bu₂sq)(NH₃)]PF₆ **4**; tpm = tris(2-pyridyl)methane) をジクロロメタン溶液中で電気化学的に 2 電子酸化すると、Ru(III)-q (q = quinone) 錯体 ([Ru^{III}(tpm)(3,6-Bu₂q)(NH₂)]²⁺ **[4]²⁺**) を生成する。この錯体の EPR 測定を行ったところ、*g* = 1.999 のシグナル

が N 原子との hyper-fine coupling により 3 本に分裂 (*A* = 4.6 mT) していたことから、**[4]²⁺** は酸化数の増加に伴ってアミニルラジカル状態

([Ru^{II}(tpm)(3,6-Bu₂q)(•NH₂)]²⁺) を自発的に生成しているといえる。

Scheme 3



[参考文献] [1] Z. Alfassi, Ed. *N-centered Radicals*; Wiley: New York, **1998**. [2] T. Büttner, J. Geier, G. Frison, J. Harmer, C. Calle, A. Schweiger, H. Schönberg, H. Grützmacher, *Science* **2005**, *307*, 235–238. [3] Y. Miyazato, T. Wada, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 745–747. [4] Y. Miyazato, T. Wada, J. T. Muckerman, E. Fujita, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5728–5730. [5] Y. Miyazato, M. Yamanaka, T. Wada, M. Tadokoro, K. Tanaka, Abstract of 2nd ACCC **2009**, 252.

超分子集積化による異種多核シフ塩基錯体の物性制御

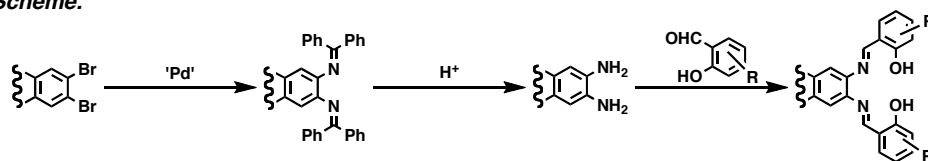
(筑波大数物) 石塚智也

集積化構造を示す遷移金属錯体は、強い磁氣的相互作用などに対する関心から、これまでに多数の研究が行われてきた。しかし様々な金属を位置選択的に配位できる多核配位子はあまり多く知られていないため、磁氣結合性と分子構造、金属の種類に関する系統的な研究はこれまで行われて

こなかった。これに対して本研究では、サロフェンタイプのシフ塩基錯体を利用して、 π 共役系中心核の周囲に二核および三核の金属配位サイトを持つ分子を合成し、その集積化挙動および分子間に働く磁氣的相互作用などを検討した(図1)。この分子設計においては、大きな π 共役系の周囲に平面状にシフ塩基配位子を導入することにより、分子間で強い π - π 相互作用が働くことを意図した。

最近、我々は、ジブromo誘導体から、種々のシフ塩基配位子

Scheme.



を合成する手法の開発に成功した (**Scheme**)。1) この方法により、4,5,9,10-テトラブromピレンから、ピレン中心二核錯体(1)を、2,3,6,7,10,11-ヘキサブromトリフェニレンから、トリフェニレン中心三核錯体(2)を合成した。側鎖を持たない三核錯体 2 に関しては、X 線構造解析により構造決定に成功した。側鎖に長鎖アルキル基を有する 2 は、炭化水素溶媒中で物理ゲルを形成し、その際、中心金属の種類によって集積化の形状が異なることを示した。

両親媒性錯体 3 に関しては、**Scheme** の手法にしたがい、ジブromosarloフェン錯体を原料に逐次的に2つの配位部位を合成した。したがって本手法では、疎水性側と親水性側の配位部位にそれぞれ選択的に異なる遷移金属を導入することが可能である。錯体 3 は、極性溶媒中で両親媒性に基づく興味深い超分子集積化構造を示した。CH₂Cl₂-メタノール混合溶媒中で自己集積化に基づく吸収スペクトルの変化を測定したところ、集積化が進むにしたがい500nm 付近の吸収帯が大きく短波長シフトした(図2)。これはH 会合的な自己集積化であることを示唆している。異種金属を位置選択的に導入していることから、得られた会合体中では両親媒性に基づく2種類の金属が分離積層し、それぞれ一次元鎖を形成していると考えられる。また各種溶媒に

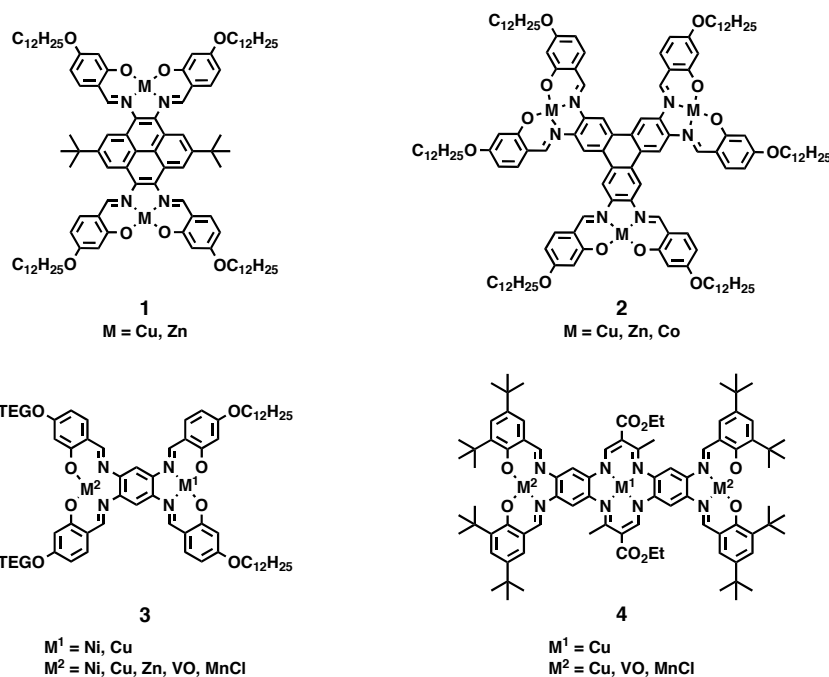


図1. 異種多核シフ塩基錯体の構造。

よる集積体のナノ構造の違いを検討するために、SEM、TEM 測定を行った。その結果、 CH_2Cl_2 -メタノール溶媒から得た集積体はロッド状、THF-メタノール溶媒から得た集積体は帯状、THF-水溶媒から得た集積体はベシクル状であることが観察された。さらにこの分子の基板上での挙動を検討するために、マイカ上で蒸気拡散による集積化を行った。その際も同様に、溶媒による集積体の形状の違いが観察された。 CH_2Cl_2 -メタノールからは細いワイヤーによるバンドル状の集積体が、THF-メタノールからはワイヤーが平面上に密にパックした膜状の集積体が主に得られた。マイカなどの絶縁性基板上で、有機分子がワイヤー状に観察された例は少なく、分子の伝導性などを検討する上で非常に興味深い。SQUIDにより磁化率を測定した結果、自己集積化構造に基づく分子間の磁氣的相互作用に関しては、顕著な値は得られなかった。しかし CH_2Cl_2 -メタノールから得られた集積体中では、温度に依存しない大きな常磁性成分が観察され、遍歴電子に基づく Pauli 常磁性との関連が考えられた。そこで PCI-AFM 技術を用い、マイカ上の集積体の伝導性を測定したところ、抵抗は非常に大きいものの金属性の挙動が観察された。

水素結合などの方向性を制御するユニットを導入することなく、H 会合的集積化挙動を示した系は、比較的、例が少ない。²⁾ 一般的には、 π 共役分子が π - π 相互作用で集積化する際には、J 会合的挙動を示す。また過去に報告された両親媒性分子でも、分子の平面性が低いために多くが J 会合的挙動を示している。本系では、平面性の高い両親媒性分子であることが、H 会合を誘起する原因となっていると考えられる。

異種核三核シフ塩基錯体 **4** の合成にあたっては、テトラブロモテトラアザ[14]アヌレンを出発原料に用いた。三核シフ塩基錯体 **4** は、金属種に応じた特異な分子内磁氣的相互作用を示した。また三核銅(II)錯体の X 線構造解析の結果、この錯体はほぼ平面の構造をしており、 π - π スタックによる一次元鎖を形成していることが明らかになった。磁化率測定では、比較的大きな分子間反強磁性相互作用が観察された。

さらにらせん状に金属配位部位が配置された ter-フェニルコア二核錯体(**5**)を合成した(図3)。この分子は、通常の場合で合成すると、金属中心の不斉に関して(R,R)、(S,S)およびメソ体がそれぞれ合成されることが予想された。しかし実際にはメソ体のみが生成していることが、X 線構造解析により明らかになった。このような選択性が生じる理由として、金属を配位していない配位子の状態の X 線構造解析で示された、サリチルアルデヒドの水酸基とイミン窒素の間の強い水素結合が考えられる。得られた4種の金属錯体に関して、紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、イオン半径の小さな金属の錯体ほど、より長波長に吸収を有する傾向が観察された。X 線構造から考察すると、金属の配位環境の歪みが大きいほど長波長に吸収を持つと考えられる。

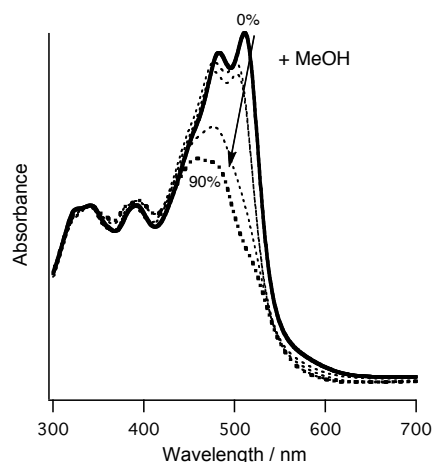
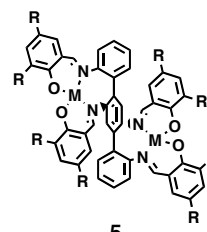


図2. 両親媒性錯体 **3** の吸収スペクトル変化 (CH_2Cl_2 中メタノール滴下)。



M = Cu, Zn, Ni, Co

図3. らせん状二核錯体の構造

1) L. Chen, J. Kim, T. Ishizuka, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, H. Ihee, D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7287-7292.

2) M. Oda, T. Ishizuka, S. Arai, A. Takano, D. Jiang, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 7137-7140.

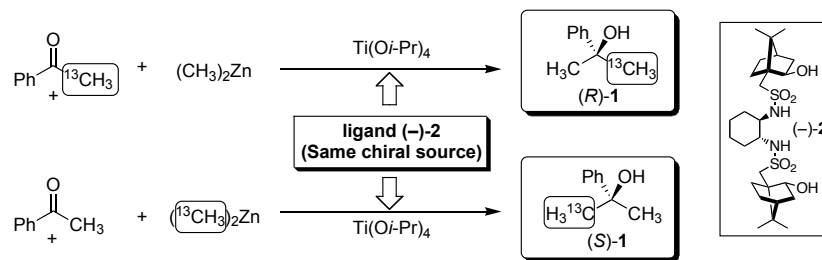
炭素同位体置換によるキラル化合物が引き起こす不斉自己触媒反応

川崎常臣^{1,2)}・鈴木健太²⁾・堤隆志²⁾・松村友香里²⁾・伊藤真央²⁾・碓合憲三^{1,2)}

¹⁾東京理科大学総合研究機構・²⁾東京理科大学理学部応用化学科

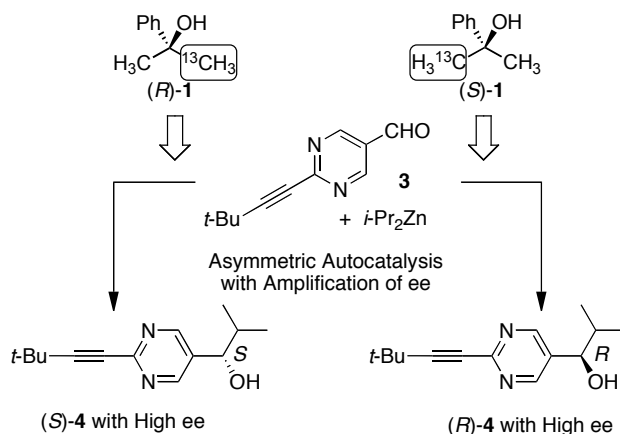
炭素同位体 (¹³C/¹²C) の違い，すなわち中性子 1 個分という非常にわずかな差異をもとに形成される極微小なキラリティーが，不斉反応のエナンチオ選択性を制御可能だとはこれまで全く考えられてこなかった。我々は炭素同位体置換によるキラル化合物存在下，アキラルな有機金属試薬のアルデヒドへの不斉付加反応を行うと，炭素同位体不斉に相関した絶対配置を有するキラル生成物が得られることを，不斉増幅を伴う不斉自己触媒反応を用いることにより見出すことに成功した^{1,2)}。

ジメチルフェニルメタノール(**1**)は，通常アキラルな第 3 級アルコールであるが，2 つのエナンチオトピックなメチル基の一方を ¹³C で標識することにより同位体不斉を有する。化合物 **1** の両方のエナンチオマー ((*R*)-および(*S*)-**1**) は，キラル触媒(-)-**2** を単一の不斉源として用いて不斉合成した。



続いて，炭素同位体キラル化合物 **1** を不斉開始剤 (chiral trigger) として用い，キラリティーの向上を伴う不斉自己触媒反応を行った。キラルアルコール(*R*)-**1** 存在下，ジイソプロピル亜鉛 (*i*-Pr₂Zn) のアルデヒド **3** への付加反応を行い，引き続き不斉増幅の結果，*S* の絶対配置を有するアルコール **4** が高い鏡像体過剰率 (88–93% ee) で再現性よく得られた。一方，(*S*)-**1** を不斉開始剤として用い反応を行うと，(*R*)-**4** が再現性よく (88–96% ee) 生成した。炭素同位体キラル化合物が反応初期のエナンチオ選択性を制御し，引き続き不斉自己触媒反応により不斉増幅した結果であると言える。

炭素同位体置換による極微小不斉が，*i*-Pr₂Zn のアルデヒドへの付加反応のエナンチオ選択性を制御し得ることを，不斉自己触媒反応による不斉増幅と組み合わせること



により初めて明らかにした。これまで不斉反応には影響を及ぼさないと見なされてきたこれらの炭素同位体置換キラル化合物がホモキラリティーの起源となり得ることを示すものである。

Reference: 1) Kawasaki, T.; Matsumura, Y.; Tsutsumi, T.; Suzuki, K.; Ito, M.; Soai, K. *Science* **2009**, 324, 492. 2) 川崎常臣 *化学と工業* **2009**, 68(8), 898.

界面化学制御による磁性の光制御

慶應義塾大学理工学部 栄長泰明
einaga@chem.keio.ac.jp

光照射により磁性、金属のスピン状態の可逆なスイッチングが可能な固体物質の開発が盛んに行われており、プルシアンブルー類似体をはじめ多くの材料が報告されている。これまでに報告されている光磁性スイッチング現象の基本は、基底状態に光照射を行うことにより準安定状態を捕捉できるという、双安定性を示すものである。しかしながら、それらの現象の多くは極低温でのみ実現されるものであり、室温における磁性の光制御が求められているにもかかわらず、新規な系の設計が難しく、設計指針が一般化されていない。そのような中、これまで我々は新たな設計指針の一つとして「フォトクロミック分子を利用した光磁性制御」を提示し、いくつかの光スイッチング可能なシステムを創製してきた[1,2 他]。さらにこの考え方は、磁性体界面の化学的な制御により自在に光機能を付与方法論として有用であることが徐々に示されつつあり、実際に Au-S 界面に発現する *ex-nihilo* 強磁性を光制御することなどにも成功してきた。また近年では、この考え方をさらに拡張し、超伝導特性の光制御など、磁性以外の物性の光機能化にも適用できることが示されつつある。ここでは、このような磁性の光制御をはじめとするシステムとその方法論について、現在までの展開を述べてゆく。

室温強磁性体の磁性光制御 [3]

ポリオールプロセスによる直接合成により、 $L1_0$ 構造を有する FePt 強磁性微粒子を合成し、アゾベンゼン配位子及び n-octylamine を FePt 表面に修飾した複合ナノ粒子を作製した。このナノ粒子は室温にて強磁性的特性を示し、さらに室温において、アゾベンゼンの光異性化に伴う磁化の可逆的なスイッチングを観測した。

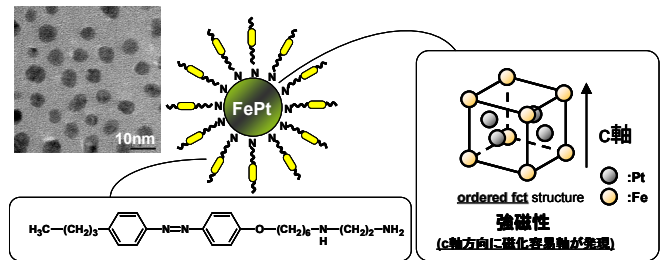


図 室温強磁性を示す $L1_0$ -FePt ナノ微粒子の光機能化

界面磁性を利用した室温強磁性金ナノ粒子の光機能化 [4]

Au-S 界面に発現する *ex-nihilo* 強磁性が注目されている。ここでは、光機能材料として利用すべくチオール基を有するアゾ配位子によって被覆した金ナノ粒子を設計した。平均粒径を 1.4 nm に制御したところ、この微粒子の磁化曲線は 300 K においても明瞭な履歴曲線を示し、室温強磁性の発現を確認した。この強磁性発現は、Au から S への電子移動に伴う Au 5d ホール数の増加によるスピンの誘起と、Au の持つ高い軌道角運動量によるスピン-軌道相互作用によると考えられる。さらにこの磁化は、紫外光、可視光の交互照射により可逆に制御できることも分かった。

巨大保磁力および磁気異方性を示し室温にて光制御できる磁性薄膜の創製 [5]

光磁気記録応用への展開をも視野に入れ、外部磁場印加条件下

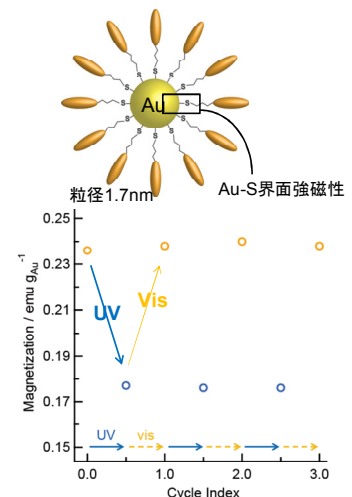


図 アゾ化合物による Au-S 界面強磁性の光制御

における交互積層法により、水溶性 FePt ナノ粒子とフォトクロミック分子であるアゾベンゼン高分子電解質の交互積層膜を作製した (図)。外部磁場を out-of-plane 及び in-plane 方向に印加した磁化測定より、

out-of-plane 方向の磁化曲線は in-plane 方向と比較し格段に大きな角型履歴曲線を示し (図)、極めて垂直磁気異方性の高い集積膜の生成が示された。これは、垂直磁気異方性を有するナノ粒子集積膜をウェットプロセスにより作製した初めての例であり、配向度の目安となる保磁力比は、 $H_c \text{ easy}/H_c \text{ hard} = 0.20$ となり、これまでバルク集積体で実現されている値に匹敵する垂直磁気異方性の付与を実現した。また、この集積膜において紫外光及び可視光の照射によるアゾベンゼン高分子電解質の可逆的光異性化を観測し、この光異性化に伴う磁気特性の可逆的な光制御に成功した。

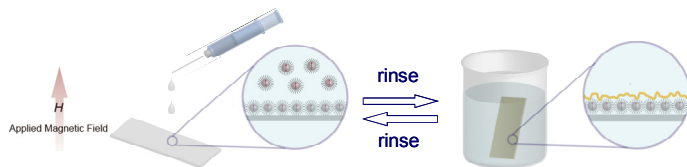


図 外部磁場アシストによる交互積層法

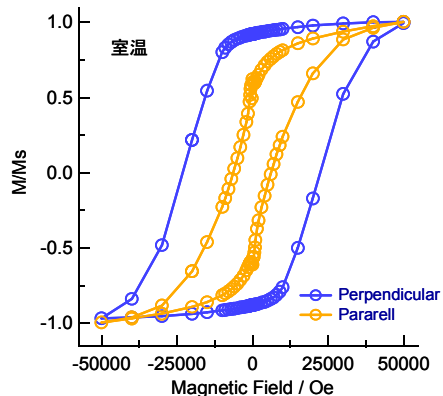


図 巨大保磁力かつ磁気異方性を示す FePt ナノ微粒子

超伝導特性の光可逆制御への拡張 [6]

フォトクロミック単分子膜 (SAM) を被覆した超伝導 Nb 薄膜 (10 nm) を作製し、その超伝導特性の向上及び臨界電流の制御を試みた。はじめに、SAM の形成に伴い、4.2 K から 5.2 K と超伝導転移温度 (T_c) の向上を観測し、50 %の臨界電流 (I_c) の減少を観測した。この T_c の向上及び I_c の低下は SAM の形成に伴う界面電荷移動により、Nb 薄膜の表面電子密度が均一化されたことに起因するものと推察される。また、紫外光及び可視光の照射に伴い、 I_c の可逆光制御に成功した。界面電荷移動度は有機単分子膜の表面ダイポールに依存することから、光照射による I_c の変化は、フォトクロミック単分子膜の光異性化に伴う電荷移動度変化によるものであると考えられる。

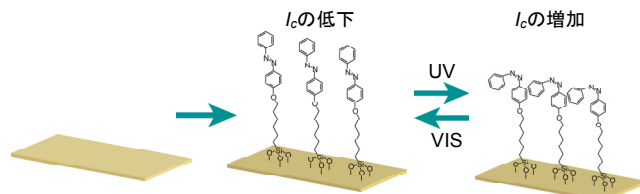


図 Si 末端アゾベンゼンを被覆した Nb 薄膜

まとめ

その他、Au 薄膜にアゾ化合物を修飾することで、室温で磁気異方性を示しつつ大きな磁化の値を示す光制御システムの構築にも成功している[7]。上記のように、超伝導特性をも光制御できるシステムを構築することに成功するなど、このような界面化学制御の考え方は、磁性をはじめとする材料のさまざまな物性を機能化する際の戦略として有効であると考えられる。

【参考文献】

Y. Einaga, et al., [1] *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 3745 (1999)., [2] *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 6135 (2004)., [3] *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 5538 (2007)., [4] *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 160 (2008)., [5] *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 1754 (2009) (Highlighted in the frontispiece). [6] *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press (2009). [7] *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 865 (2009) (Highlighted in *Nature Asia Materials*).