

## 2A1a

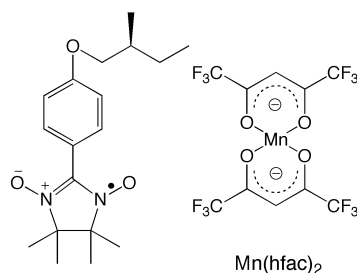
## 錯体を利用した新分野の開拓

### 1. 新規キラル有機ラジカル及びその Mn 錯体の合成・構造と磁氣的挙動 2. アセチレン架橋金属ポルフィリンをトリガーとする Bergman 環化

(広島大院理) ○秋田素子・井上克也

近年の超分子化学研究においてはその構造への興味から超分子の形成による機能の発現へと焦点が移りつつある。我々は錯体超分子における新規物性・新規反応の探求を行っているが、1. 自己組織化による構造制御、2. 超分子形成の可逆性、による機能化として今回表題の二つについて述べる。

1. 有機ラジカルと遷移金属イオンとの自己集積・組織化により様々な次元性を有する磁性体が構築されている。我々は有機化合物の構造修飾性に基づく分子性磁性体の新規機能開拓・多機能化の観点から、不斉分子磁石の構築を目指しキラルな有機ラジカルおよびその遷移金属錯体を合成してきた。今回新規キラルニトロニトロキシドラジカル **1** とその遷移金属錯体を合成し、構造および磁氣的性質について検討を行ったので報告する。



**1** は(S)-(-)-2-メチルブタノールをキラル源として 5 段階の反応で合成した。**1** を  $\text{Mn}(\text{hfac})_2$  とともに *n*-ヘキサン-塩化メチレン混合溶媒から結晶化させることにより 1:1 錯体を濃緑色針状晶として得た。 $\mathbf{1} \cdot \text{Mn}(\text{hfac})_2$  について X 線結晶構造解析を行ったところ、空間群は  $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$  でキラルであり、 $\text{Mn}(\text{II})$  に対し 2 分子の **1** の酸素原子が *cis* に配位した一次元らせん構造をしていることがわかった (図1)。1.8 K における磁化の磁場依存を調べたところ約 10000 Oe で飽和し、磁化の値は約  $3.7 \mu_B$  であった。 $\chi_m T$  の値は室温から単調に増加し、4.5 K で極大と成った後減少した。磁化の磁場および温度依存の測定結果から、 $\mathbf{1} \cdot \text{Mn}(\text{hfac})_2$  において  $\text{Mn}(\text{II})$ -イオンと **1** は強磁性的に相互作用しており、4.3 K で強(フェリ)磁性体に転位することが分かった。

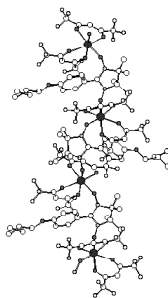


図1.  $\mathbf{1} \cdot \text{Mn}(\text{hfac})_2$  の X 線結晶構造

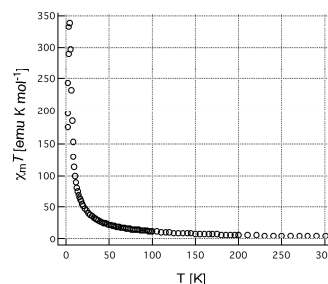


図2.  $\mathbf{1} \cdot \text{Mn}(\text{hfac})_2$  の  $\chi T$ - $T$  プロット

2. エンジン化合物を水素供与体存在化加熱すると 1,4-デヒドロベンゼンビラジカルを経てベンゼン誘導体を生成する (Bergman 環化) が、この環化の反応性はエンジンの末端アセチレン間の距離に大きく影響される。我々は金属への配位による構造変化によって反応が促進されることを期待して、末端に金属への配位部位を有するエンジン誘導体 **2** を合成し、アセチレン架橋金属ポルフィリン **4** 存在下における Bergman 環化について検討を行っている。

2-4 間の錯形成は  $^1\text{H}$ NMR および UV-vis スペクトルにより確認した。700 nm の吸光度の値を用いた Job プロットより  $\mathbf{3a}$ - $\mathbf{4}_{\text{Zn}}$  は 1:1 錯体を形成することが分かった。

1,4-シクロヘキサジエンを水素供与体とし、*o*-ジクロロベンゼン中 **2a** を 200 °C に加熱すると対応する環化体 **3a** が生成した。0.3 当量の  $\mathbf{4}_{\text{Zn}}$  を加え **2a** の環化を試みたところ 160°C より環化体が生成し、 $\mathbf{4}_{\text{Zn}}$  の添加により反応が促進されることが示唆された。

