

キラルPO-CON(*sec*-butyl)CH₂SO₃⁻を対イオンとする 電荷移動塩の合成、構造及び物性

¹阪大院理

○河野晶子¹, 坪広樹¹, 中澤康浩¹

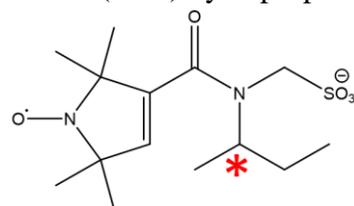
Structures and properties of chiral charge-transfer salts of PO-CON(*sec*-butyl)CH₂SO₃⁻

○Akiko Kohno¹, Hiroki Akutsu¹, Yasuhiro Nakazawa¹

¹ Graduate School of Science, Osaka University, Japan

【Abstract】 We have prepared new chiral anions containing PO radical (PO = 2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical), rac-, (*R*)-, and (*S*)-PO-CON(*sec*-butyl)CH₂SO₃⁻ (**3**). The crystal structures of their PPh₄ salts were determined by X-ray analysis. The rac-, (*R*)-, and (*S*)- isomers are isostructural. Magnetic susceptibility measurements indicate the existence of a spin in each PPh₄ salts of **3**. Each TTF salt of **3** was obtained by metathesis. The crystal structures of the salts were determined by X-ray analysis. The rac-, (*R*)-, and (*S*)- isomers are isostructural.

【序】 我々は PO-CON(CH₃)CH₂SO₃⁻ [PO = 2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical] の TTF 塩や PO-CONH-C₂H₄SO₃⁻ の BEDT-TTF 塩において、アニオン層中のアニオンが全て同じ方向を向いて分極し、その両側に結晶学的に独立な二種類のドナー層が存在していて、このとき一方のドナー層はアニオンのスルホ基部分のみに囲まれ、もう一方の層はラジカル部分のみ上に囲まれているために両ドナー層で価数が異なること、すなわち部分ドーピングが実現していることを明らかにしている。これを踏まえて rac-PO-CONCH(SO₃⁻)-CH₂CH₃ (**1**) とその TTF 塩、rac-PO-CONCH(SO₃⁻)-cyclopropane (**2**) とその BEDT-TTF 塩を合成し分子科学討論会 2017 で報告したが、どちらもそのような特徴を持つことはなかった。そこで今回、必然的に分極したアニオン層を持つ電荷移動塩を得る方法としてキラルアニオンを導入することを考え、ラセミ体、*R* 体及び *S* 体の PO-CON(*sec*-butyl)CH₂SO₃⁻ (**3**) とその TTF 塩の合成を行った。



3

【方法 (実験・理論)】 ラセミ体、*R* 体、*S* 体それぞれの *sec*-ブチルアミンをヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウムと水中室温で混合・攪拌することにより 3 種の CH₃CH₂C*H(CH₃)NHCH₂SO₃H を得た。それぞれについて DCC, DMAP を縮合剤として 3-carboxy-PO と室温、塩化メチレン中で混合・攪拌し、3 種類の有機磁性アニオン **3** を合成した。続く PPh₄・Br との塩交換により PPh₄ 塩として得た。それぞれの **3**・PPh₄ と (TTF)₃(BF₄)₂ との副分解反応により 3 種類の TTF 塩を得た。

【結果・考察】 ラセミ体、*R* 体、*S* 体それぞれの PPh₄ 塩について磁化率測定を行った。詳細を Table 1 に示す。いずれについてもラジカルが *S* = 1/2 のキュリースピンの存在していることがわかる。また、それぞれの PPh₄ 塩、TTF 塩について X 線単結晶構造解析を行った。いずれも 1:1 の塩であり、結晶学パラメータは Table 2 に示す通りであった。以前我々が PROXYL ラジカル (PO ラジカルの 3,4 位の 2 重結合が単結合になっている) と PO ラジカルにおいて、その他の点では同じ化学構造を持つアニオ

ンを合成し ET や TTF 塩を得た際、わずかな分子構造の違いからそれらは互いに全く異なる結晶構造をとっていた。同様に *R* 体、*S* 体とラセミ体が互いに全く別の構造をとることを期待してキラルアニオンを導入したが、結果として *R* 体、*S* 体とラセミ体との間で空間群は異なるものの、格子定数はほぼ同じであった。*(R)*-**3**・PPh₄、*(R)*-**3**・TTF の結晶構造をそれぞれ Fig. 1、Fig. 2 に示す。これらからわかるように、*R* 体であっても対称中心が存在するように見え、ラセミ体では *R* と示した不斉炭素の片方が *S* となっていた。これはキラル体積が全体に対して少ないためと考えられるため、今後はより小さなアニオン分子にキラルを導入することを検討している。

Table 1. Curie and Weiss constants of **3**・PPh₄

	racemic	<i>R</i>	<i>S</i>
<i>C</i> (emu K mol ⁻¹)	0.376	0.360	0.360
θ (K)	0.000	0.048	0.047

Table 2. Crystal parameters

	3 ・PPh ₄			3 ・TTF		
	racemic	<i>R</i>	<i>S</i>	racemic	<i>R</i>	<i>S</i>
space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1	<i>Pbca</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> (Å)	10.2346(3)	10.2367(8)	10.2229(3)	11.9996(13)	12.0074(6)	11.9871(8)
<i>b</i> (Å)	13.6110(3)	13.5486(9)	13.5099(4)	11.5402(12)	11.5343(7)	11.5056(7)
<i>c</i> (Å)	14.2610(4)	14.1827(9)	14.1275(10)	36.917(4)	36.9249(19)	36.871(2)
α	107.129(8)	107.271(8)	107.341(8)	90	90	90
β	99.174(7)	99.317(7)	99.243(7)	90	90	90
γ	97.261(7)	96.967(7)	96.988(7)	90	90	90
<i>Z</i> value	2	2	2	8	8	8
Volume (Å ³)	1842.30(13)	1823.4(3)	1808.27(18)	5112.2(9)	5114.0(5)	5085.2(6)
<i>T</i> (°C)	17.0	-165.0	-173.0	17.0	10.0	17.0
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2.0 σ (<i>I</i>)]	0.0615	0.0775	0.0557	0.0994	0.0724	0.0927
w <i>R</i> [all data]	0.1776	0.2127	0.1432	0.2798	0.2143	0.1449
Flack parameter	-	0.17(12)	0.08(6)	-	-0.04(10)	0.17(9)

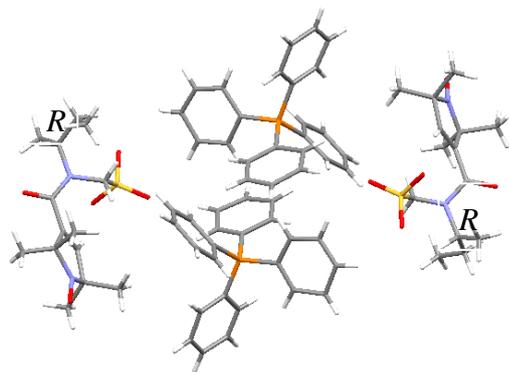


Fig. 1. Crystal structure of *(R)*-**3**・PPh₄

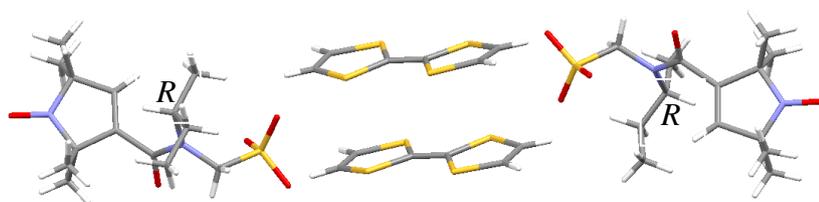


Fig. 2. Crystal structure of *(R)*-**3**・TTF