

ベンゼンペンタカルボン酸アニオンの水素結合ネットワーク

(北大院・理) 宮内翔, 稲辺保

【序】

ベンゼンペンタカルボン酸(BPCH₅)は、ベンゼン環に5つのカルボキシ基をもつ分子である(図1)。似た構造をもつメリト酸では、酸塩基反応により部分的に脱プロトン化させると n 価のアニオンになり、脱プロトン数 n に依存した特定の水素結合ユニットを基本とするアニオンネットワークを形成することが報告されている。

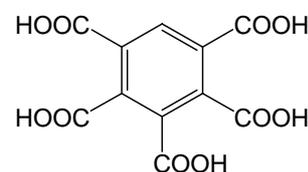


図1

ベンゼンペンタカルボン酸アニオン[(BPCH_{5-n})ⁿ⁻]もメリト酸アニオン同様、水素結合による強い自己集合能を保持し、アニオンネットワークを形成する。そこで本研究では、ベンゼンペンタカルボン酸アニオンの水素結合によるアニオンネットワークの分子対称性低下に伴う構造への影響を調べることを目的とした。そして対称性の低下がネットワーク構造にどのような影響を与えるかを系統的に説明することで、反転中心を持たない結晶の作成に役立て、強誘電性有機固体の作成を試みている。昨年の分子構造総合討論会では、様々なピリジン誘導体の塩結晶を紹介した。そしてメタ位に置換基があるピリジン誘導体との塩では極性をもつアニオンネットワークを形成する傾向があると示唆された。今回は水素結合能のないカチオンとの組み合わせ、及び複数水素結合官能基をもつカチオンとの組み合わせについて主に調べた。

【実験】

【水素結合能のないカチオンとの組み合わせ】

BPCH₅ と水酸化カリウム溶液をモル比でそれぞれ 1:1、1:2 を水中で混合し、蒸散法により溶液を濃縮することで、それぞれ脱プロトン数 $n = 1$ 、 $n = 2$ の K^{n+} [(BPCH_{5-n})ⁿ⁻]塩を作成した。このカリウム塩と TPP・Br または TBP・Br をそれぞれ水とメタノールの混合溶媒で複分解することで、TPP 塩と TBP 塩の単結晶を作成した。

【水素結合能のあるカチオンとの組み合わせ】

対カチオン成分として様々なピリジン誘導体を選択した。ベンゼンペンタカルボン酸とモル比で約 1 : 10 のピリジン誘導体を溶媒のメタノール中で混合し、蒸散法により溶液を濃縮することで、それぞれの塩の単結晶作成を試みた。

、 得られた単結晶の塩のカチオン成分を図2に示す。

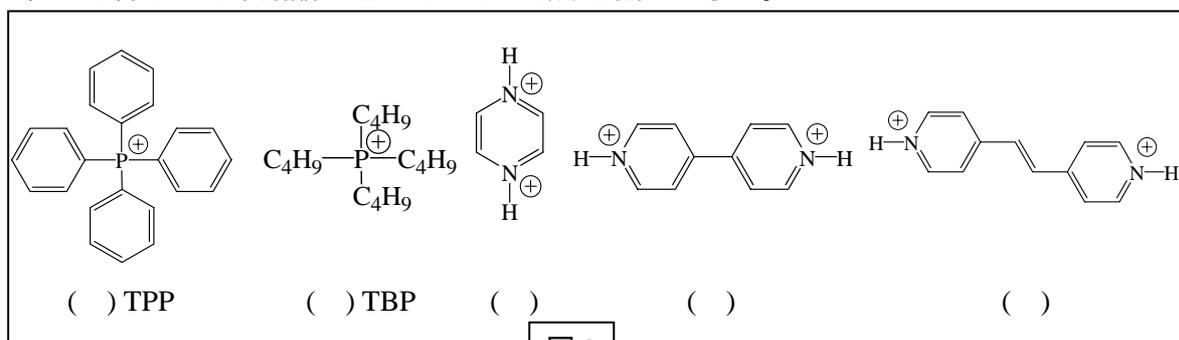


図2

【結果と考察】

最初に、強誘電性を示したベンゼンペンタカルボン酸アニオンカリウム塩 ($n=2$) について以下に示す。この塩のアニオンネットワークは図3である。この結晶は空間群 $P2_12_12_1$ で反転中心を含まない結晶構造である。なお、脱プロトン位置は反転中心を含まない構造の 3-メチルピリジニウム塩と同じ位置であった。アニオンは b 軸に平行な二回らせん軸と並進のみで関係しているため、 b 軸方向に極性が出現する。これより b 軸方向に誘電率の測定を行ったところ約 326K 付近で ϵ_1 のピークが発現し、強誘電相転移が見られた(図4)。 a 、 c 軸方向に測定した結果は当日報告する予定である。

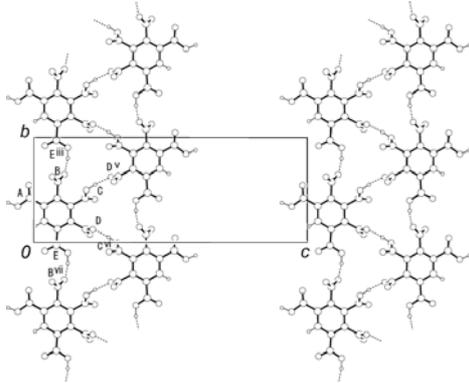


図3

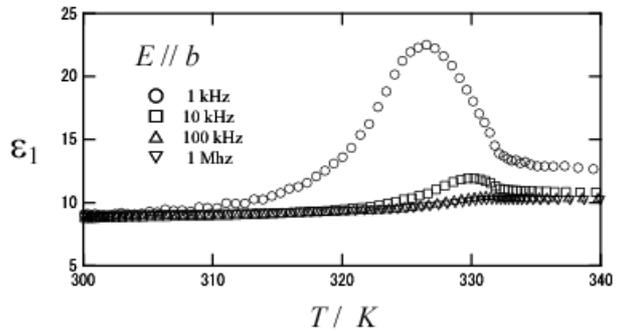


図4

次に、TPP 塩()と TBP 塩()について以下に示す。TPP 塩および TBP 塩はともに脱プロトン数は $n=1$ であった。TPP 塩は $[(C_6H_5)_4P^+]_2[C_6(COO)_5H_5] \cdot Br \cdot 3H_2O$ の組成で Br を含んでおり、アニオンが a 軸に平行に一次元のリボン状のネットワークを形成している。 b 軸方向へは Br と水分子によりネットワークが分断されている(図5)。TBP 塩は $[(C_4H_9)_4P^+][C_6(COO)_5H_5] \cdot 2H_2O$ の組成で、アニオンが a 軸に平行に一次元のリボン状ネットワークを形成している。さらにアニオンのリボンは水分子により c 軸方向につながっている(図6)。

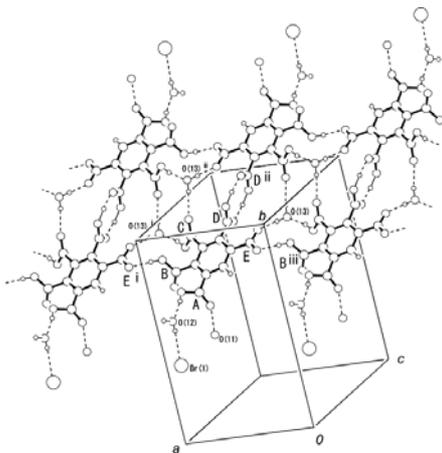


図5

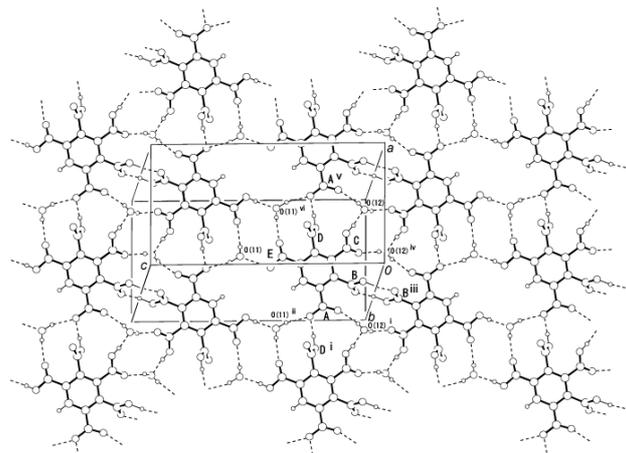


図6

これらの塩の構造の詳細と水素結合能のあるカチオン(、 、)との塩については当日報告する予定である。