

## 複数の水素結合部位を持つ対成分とメリト酸との結晶化

(北大院・理) ○三木 雄輔, 峯廻 洋美, 稲辺 保

[序] メリト酸(ベンゼンヘキサカルボン酸)は、6つのカルボキシ基を持つ芳香族化合物である(図1)。カルボキシ基間で形成される”paired hydrogen-bond”が6方向に伸びることにより、この化合物は中性結晶中で2次元シート構造を形成する。また、メリト酸が脱プロトンされ $n$ 価のアニオンになると、カルボキシ基とカルボキシレート基の間で”single hydrogen-bond”が形成され、 $n$ の値に特徴的な自己集合ネットワークが形成される(図2)。このような脱プロトン数によるメリト酸アニオンの超分子ネットワークに選択した対成分を導入することで、その対成分の配列の制御が可能であると考えられている。また類似の

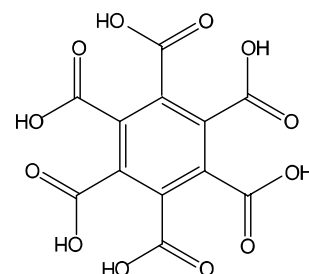


図1 メリト酸

無限の2次元シート構造を形成するトリメシン酸に4,4'-ジピリジルを加えると、”paired hydrogen-bond”の間にジピリジルが組み込まれ、2次元構造が拡張することが報告されている。この例はカルボキシ基間に働く水素結合が対成分によって切断され、ネットワークに変化をもたらす可能性を示唆している。以上の事象を基に本研究では、水素結合能を持つ官能基が複数存在する化合物を対成分としてメリト酸との共結晶を作成し、メリト酸超分子ネットワークがどのように変化するかを調べることを目的とした。

[実験] 本研究ではメリト酸との共結晶を形成する対カチオン成分として水素結合部位を複数有する化合物を選択してその候補とした。単結晶の作成はメリト酸と対成分候補とをメタノールなどの溶媒中に溶解させ、蒸散法で単結晶を得た。この方法により現在まで6種の塩に関して単結晶が得られた。結晶構造の特徴により対成分をグループ分けし、以下に示した(図3)。

メリト酸と dual 型で水素結合したものをグループ1、水分子を介してメリト酸と水素結合を形成したものをグループ2、rhombic 型で水素結合したものをグループ3とした。

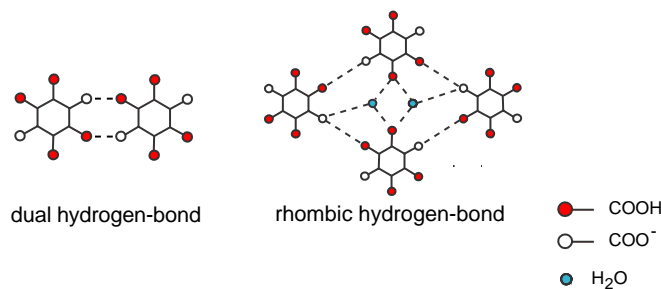


図2  $n$ の値に特徴的な自己集合

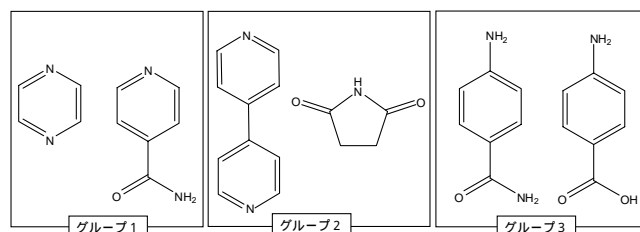


図3 メリト酸との共結晶を形成した対成分の構造式

[結果と考察] 以下に各結晶構造の特徴を述べる。

グループ1であるピラジン、イソニコチンアミドとの結晶では  $n = 2$  となり、メリト酸は dual 型水素結合で連結され、それが対成分により架橋されることで1次元から2次元ネットワークへと構造が拡張された(図4)。

グループ2のコハク酸イミド、ジピリジルとの共結晶では、それぞれ  $n = 0, 1$  となり、メリト酸同士の水素結合間に水分子が複数個入り込んだ擬1次元ネットワークが形成され、それが対成分によって架橋され上記の結晶と同様の2次元ネットワークを形成した(図5)。

グループ3の4-アミノ安息香酸、4-アミノベンズアミドとの共結晶では  $n = 2$  となり、アニオンは rhombic 型の水素結合で連結された。カチオン分子はメリト酸アニオン間で形成される菱形のユニットの中心に生じた空孔を充填し、かつそのユニットが連結して形成された2次元シート間を架橋する働きも担っていた(図6)。

これらの結晶構造からメリト酸塩に関して以下の傾向が考えられる。

(1) メリト酸のカルボキシ(カルボキシラート)基との水素結合に優先順位が存在すること。今回の実験で得られた塩の中で、ピラジン塩とイソニコチンアミド塩の場合、ピラジン環の窒素原子がメリト酸のカルボキシ(カルボキシラート)基との水素結合を優先する傾向が見られた。

(2) ベンゼン環アンモニウム基が、メリト酸の rhombic 型ネットワークを優先すること。rhombic 型ネットワークの形成が見られた結晶中では、アンモニウム基が rhombic 型のメリト酸アニオンネットワークに組み込まれ、そのためアニオンネットワークは分断されることはなかった。

(3) 共通の幾何学構造を持つ対成分では同形の結晶が形成されること。4-アミノ安息香酸、4-アミノベンズアミドは  $pK_a$  などの化学的性質は異なるが、その幾何学構造は非常に類似している。結晶中ではネットワークの幾何学構造が優先され、そのため同形結晶を与えていると考えられる。

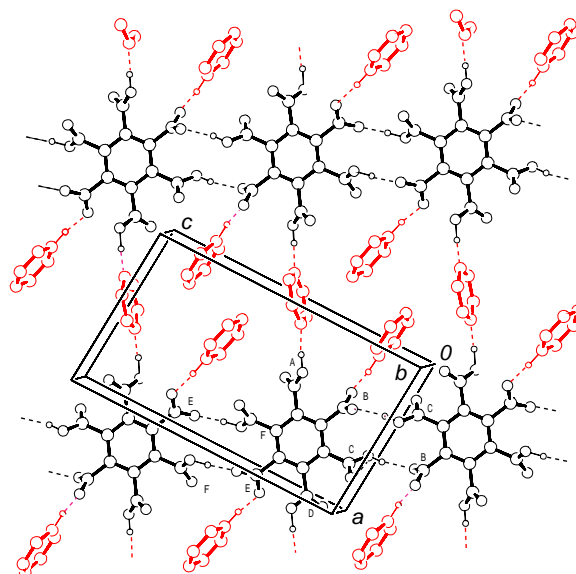


図4 ピラジン塩の結晶構造

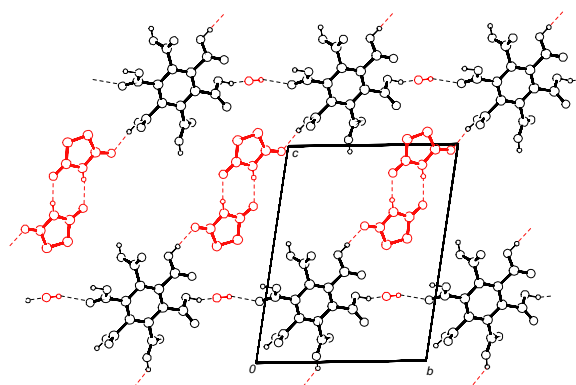


図5 コハク酸イミド錯体の結晶構造

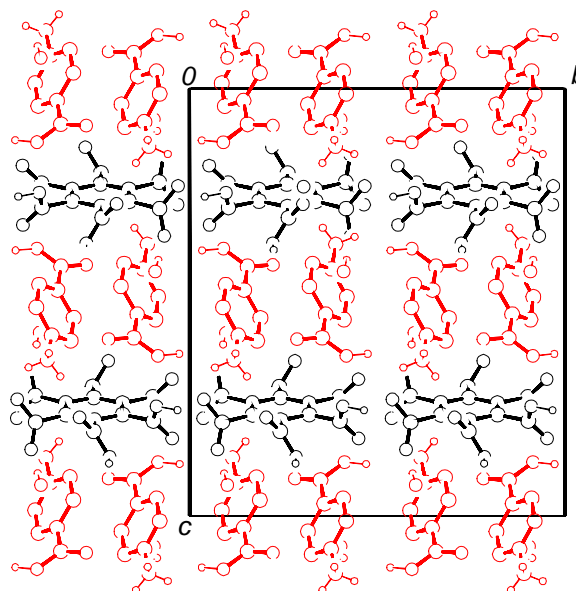


図6 4-アミノ安息香酸塩の結晶構造