

2P001

対称中心のない塩基分子を用いた極性鎖状構造構築の試み

(北大院・理) 野田 桃子, 峯廻 洋美, 稲辺 保

【序】

2-アミドピリジン(図 1A)はカルボキシル基と優先的に水素結合を形成することが知られている。この部分構造を分子内に 2 つ導入した塩基分子とジカルボン酸との共晶では、水素結合により架橋された超分子無限鎖構造を構築することが可能である。また、用いる酸・塩基分子がそれぞれ対称中心を持たなければ、反転中心を持たない極性無限鎖構造の構築が可能と考えられ強誘電性の発現が期待できる。本研究では対称中心を持たない塩基として、図 2 でそれぞれ $R = \text{CH}_3$, NH_2 である N,N' -bis-(6-methyl-pyridin-2-yl)-isophtalamide (BMPI)、および N,N' -bis-(6-amino-pyridin-2-yl)-isophtalamide (BAPI) の 2 種を主に用い、酸塩基による共晶の作製を試みた。組み合わせる酸を系統的に変化させることにより、極性構造の実現に適した分子設計の方策を探っている。

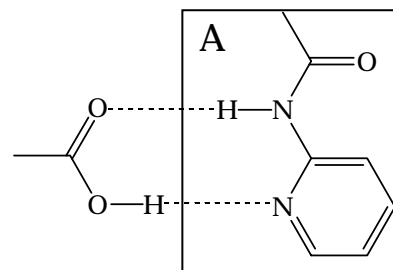


図 1

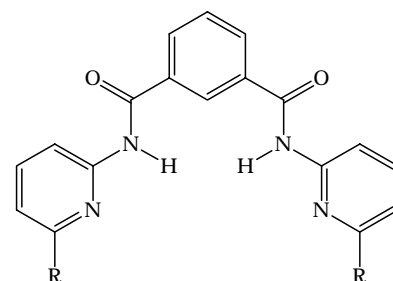


図 2

【実験】

【塩基の合成】

以下のようなスキームに従って合成を行った。

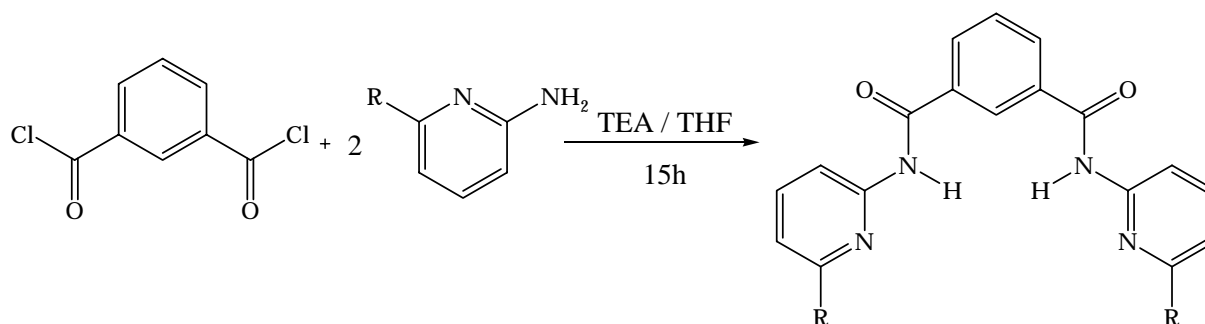


図 3

【共晶の作製】

各種酸・塩基をモル比で 1 : 1 をそれぞれ良溶媒に溶解させてから混合し、さらに貧溶媒を加えて攪拌し、蒸散法により溶液を濃縮することでそれぞれの単結晶作成を試みた。

【結果と考察】

これまでに得られている 3 つの結晶構造を示す。

BMPI フタル酸 (from THF / Hexane)

BMPI2 分子、酸 2 分子で環構造を形成していた。目的のアミドピリジン部位とカルボキシル基が水素結合を形成していたが、酸 2 分子と塩基 2 分子が環状でつながっており、反転対称中心を持つ空間群 P-1 をとっていた。(図 4)

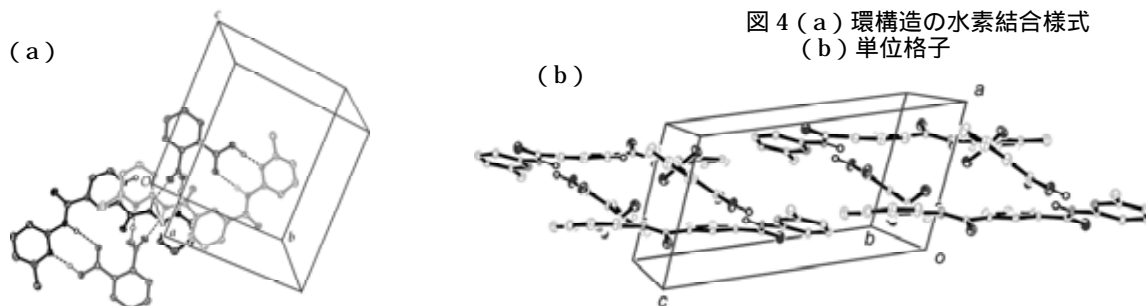


図 4 (a) 環構造の水素結合様式
(b) 単位格子

BMPI 3,3'-チオジプロピオン酸 (from THF / Hexane)

アミドピリジン部位とカルボキシル基が水素結合で架橋している無限鎖構造をとっており、*b*軸方向に伸びた鎖はそれ自体は対称心を持たない。しかし隣の鎖が逆向き並列することにより全体としては極性を失っている。空間群は P-1 であった。(図 5)

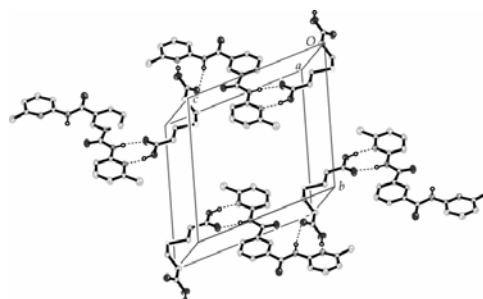


図 5

BAPI trans-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸
(from THF/Heptane)

この結晶は、結晶溶媒として THF 分子が取り込まれており、酸 : 塩基 : 溶媒分子 = 1:2:1 の 3 成分結晶となっている。塩基 2 分子が内側に酸 1 分子を抱え込んだ超分子ユニットを構成しており、塩基分子の片方のアミドピリジン部位は水素結合に利用されていない。更に、塩基の末端アミノ基と別ユニットのカルボニル基が水素結合で連結しており全体としては超分子ユニットが連結した鎖状構造をとっている。鎖内部は極性を持つが、*c*軸に沿って鎖同士が逆平行に並ぶことで極性は打ち消されている。空間群 C2/c。(図 6)

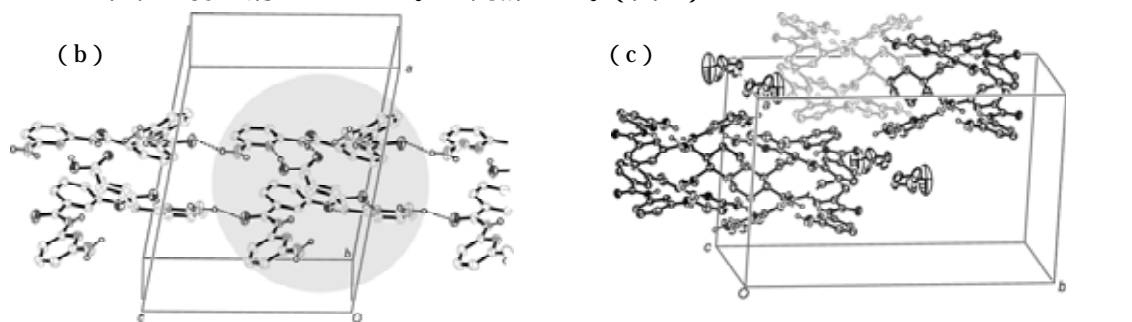


図 6 (a) 超分子ユニット (b) ユニット同士の連結 (c) 単位格子

これらの構造の詳細と、その他の結晶の構造については当日報告する予定である。