

カルボキシ基同士の間で生じる水素結合により、自己集合ネットワークが形成される性質を利用した結晶構造制御を目指し現在まで研究を行ってきた。今までに着目してきた物質は、6つのカルボキシ基を持つ芳香族化合物であるメリト酸(ベンゼンヘキサカルボン酸:図1)であり、これは、中性の結晶中において、水素結合が6方向に伸びることで、下記のような2次元シート構造を形成する(図2)。

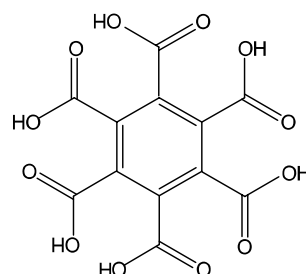


図1 メリト酸

また、メリト酸は脱プロトン数に応じた特徴的な自己集合ネットワークが形成されることも知られており、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により、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。前回の実験では、ピラジンのような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観察し、その結果ピリ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(図2)。

ベンゼンポリカルボン酸が水素結合ネットワークの形成に有効であることが示されたことから、コアの部分をも機能性分子であるフタロシアニン(Pc)とすることで、Pcのネットワーク構造が構築できると考えた。そこで本研究では、コバルトを中心金属としたPcにカルボキシ基を8つ結合させた $[\text{Co}(\text{Pc})(\text{COOH})_8]$ と、それを脱水した $[\text{Co}(\text{Pc})(\text{C}_2\text{O}_3)_4]$ を合成し(図3)、その結晶成長とX線による構造解析を試みている。

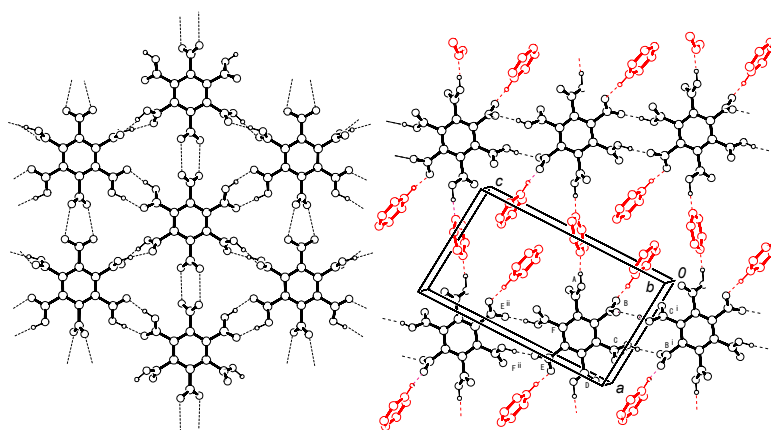


図2 (左)中性結晶中での二次元ネットワーク
(右)ピラジン塩結晶中でのネットワーク

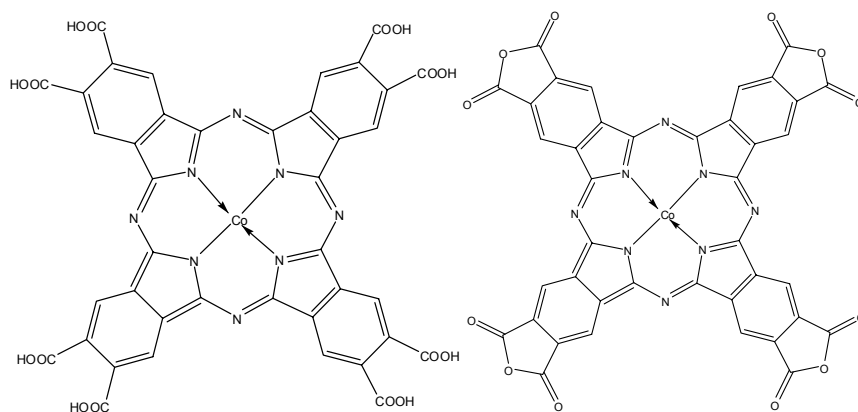
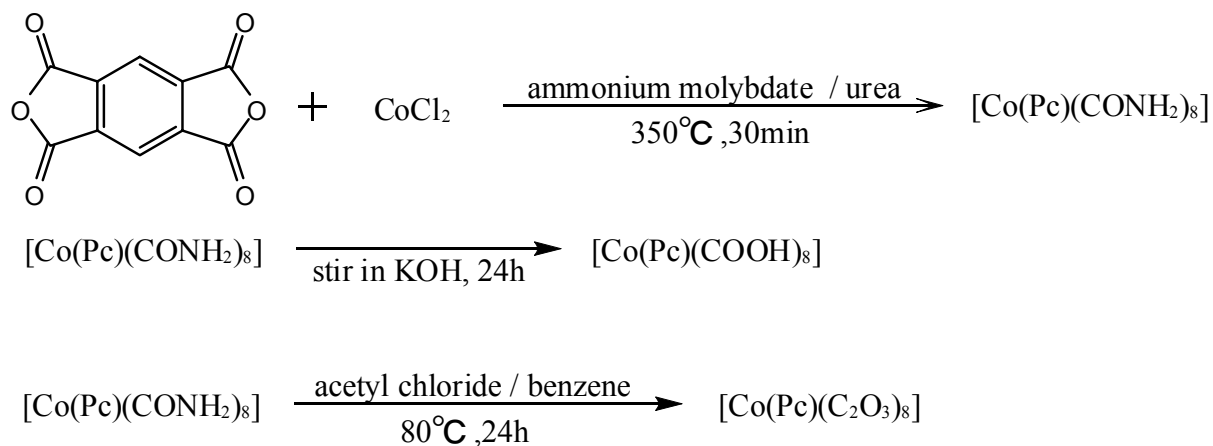


図3 (左) $[\text{Co}(\text{Pc})(\text{COOH})_8]$
(右) $[\text{Co}(\text{Pc})(\text{C}_2\text{O}_3)_4]$

<実験と結果>

$[\text{Co}(\text{Pc})(\text{COOH})_8]$ 及び $[\text{Co}(\text{Pc})(\text{C}_2\text{O}_3)_4]$ は下記のスキームに従って合成した(Scheme1)。



Scheme1

$[\text{Co}(\text{Pc})(\text{COOH})_8]$ は $[\text{Co}(\text{Pc})(\text{CONH}_2)_8]$ を50%重量パーセント濃度のKOH溶液中で100°Cにて加水分解した後に精製を行うことで得ることができた。しかし、現時点で $[\text{Co}(\text{Pc})(\text{COOH})_8]$ の単成分及び共結晶の成長にまでは至っていない。これは $[\text{Co}(\text{Pc})(\text{COOH})_8]$ の純度や各種溶媒への溶解度が低いためであり、またカルボキシ基の自由度が高いため、結晶化が妨げられているためだと考えられる。そこで塩化アセチルとベンゼンの混合溶媒中での還流によりカルボキシ基の脱水を行うことで酸無水物を合成し^[1]、水素結合を行う部位を平面に固定した。その結果、溶解度が改善されたことから、現在それらを利用した単結晶及び共結晶の作成を試みている。結果の詳細については当日報告する。

[1] Nagao Kobayashi, Toshie Ohya, Misuo Sato, and Shin-ichiro Nakajima. ,Inorg.Chem. 1993,32, 1803-1808