

有機層状結晶における三成分混晶の形成

(北大院総化¹, 北大院理²) ○小松宙夢¹, 小門憲太^{1,2}, 佐田和己^{1,2}

【序】

有機層状結晶である混晶として三成分からなる混晶がどのような成分を含むかは高度な分子認識(自己認識と他者認識)の結果であり、分子認識の直交性の観点から大変興味深いと考えられる。我々はこれまで1-ナフチルメチルアミン(NMA)と直鎖脂肪酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COOH}$)からなる脂肪酸塩(\mathbf{n})が直鎖脂肪酸の炭素数に依存せず同型の有機二重層状構造を形成することを報告し、複数の脂肪酸塩を用いて単独晶・混晶形成の研究を行ってきた(Fig 1)。

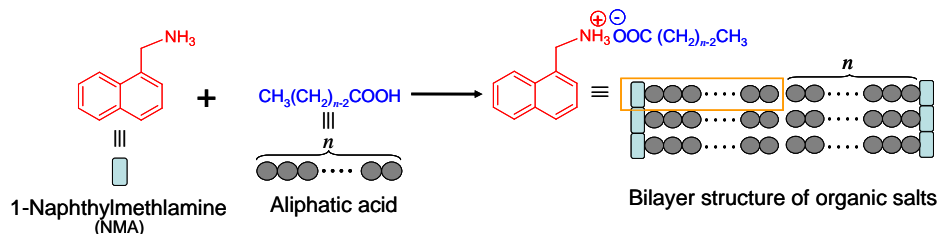


Fig 1. Bilayer structure of organic salts consisting of normal aliphatic acid and 1-Naphthylmethanamine.

特に二成分を用いた系においては両成分における脂肪酸の炭素数の差が3よりも小さいと混晶を形成しやすく、6よりも大きいと混晶を形成しないことが明らかになっている。これは炭素数差による分子認識が行われているためである(Fig 2)。そこで本研究では三成分の脂肪酸塩($\mathbf{i, j, k}$, $\mathbf{i < j < k}$)を用いた複雑な混晶形成における分子認識メカニズムの解析を行った。

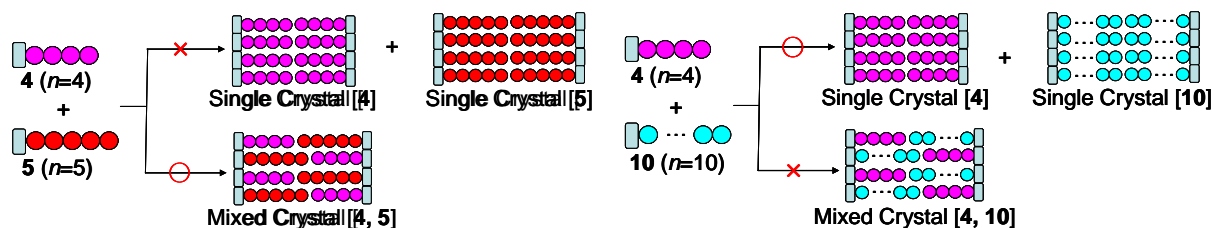


Fig 2. Formation of solid solutions and eutectic mixtures from binary mixtures.

【実験】

三種類の脂肪酸それぞれと1-ナフチルメチルアミン(NMA)からなる脂肪酸塩($\mathbf{i, j, k}$)を等モルで混合しTHFに溶解させ、室温で溶媒を留去することで混晶を回収した。これに対し粉末X線回折の測定を行い、(002)面の粉末パターンを用いて二重層状を形成する脂肪酸塩を推定した(Fig 3)。

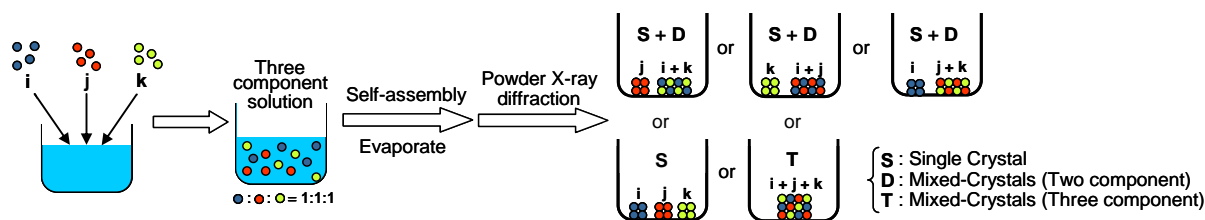


Fig 3. Crystalline phases from three-component mixtures.

【結果と考察】

三種の脂肪酸塩($n = i, j, k$ ($i = 9, j = 10, k = 11 \sim 17$))を用いた場合、混合する塩の組合せによって混晶の形成が変化することが粉末X線回折パターンより確認された(Fig 4)。 $i = 9, j = 10, k = 11, 12$ のときは一本の単独ピークが得られていることから、三成分が等しいモル数で混晶を形成した三成分混晶 T_1 が形成したと考えられる。次に $i = 9, j = 10, k = 13 \sim 15$ の場合は二本のピークが得られておりピーク位置から判断するとモル比率 2:1:1 の三成分混晶 T_2 と残った成分が形成する二成分混晶 D が生成していると考えられる。また $i = 9, j = 10, k = 16, 17$ の場合も二本のピークになっており、そのピーク的位置から、二成分混晶 D と単独晶 S の両者が生成していると考えられる。

また以上の結果も含む、三種類の脂肪酸($n = i, j, k$ ($i = 9, j = 10 \sim 16, k = 11 \sim 17$))を用いた場合

に得られた混晶形成のパターンを解析すると(I) T_1 1:1:1 の三成分混晶、(II) T_2 2:1:1 の三成分混晶と D 二成分混晶、(III) D 二成分混晶と S 単独晶、(IV) S 3つの単独晶の四種類に分類できることが明らかとなった(Fig 5)。この組合せの分布に着目すると、三成分の炭素数の差が小さく等しい場合は(I)が、どの炭素数の差も小さいが等しい炭素数の差をもたない場合は(II)が、2つの脂肪酸の炭素数の差が小さく1つが大きく離れている場合は(III)が、混晶を形成できないほど大きな炭素数の差が存在している場合は(IV)が形成されやすいことが示された。したがって各成分のわずかな炭素数の差によって結晶相が制御された分子認識が行われていることが明らかとなった。

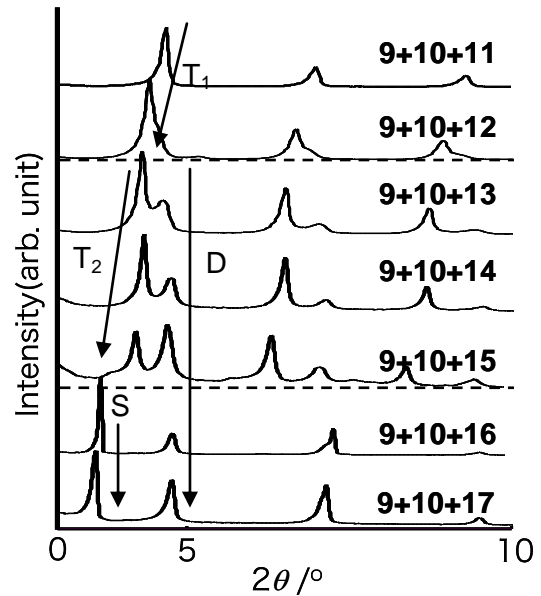


Fig 4. XRPD results of 9 / 10 / k ($k = 11 \sim 17$).

$k \backslash j$	10	11	12	13	14	15	16	17
10		T_1 [9, 10, 11]	T_1 [9, 10, 12]	T_2 [9 ₂ , 10 ₁ , 13 ₁] D [10, 13]	T_2 [9 ₁ , 10 ₁ , 14 ₂] D [9, 10]	T_2 [9 ₁ , 10 ₁ , 15 ₂] D [9, 10]	D [9, 10] S [16]	D [9, 10] S [17]
11	I		T_2 [9 ₂ , 10 ₁ , 11 ₁] D [10, 11]	T_1 [9, 11, 13]	T_1 [9, 11, 14]	T_2 [9 ₁ , 11 ₁ , 15 ₂] D [9, 11]	D [9, 11] S [16]	D [9, 11] S [17]
12	I	II		T_2 [9 ₁ , 12 ₁ , 13 ₂] D [9, 12]	T_2 [9 ₁ , 12 ₁ , 14 ₂] D [9, 12]	T_1 [9, 12, 15]	D [9, 12] S [16]	D [9, 13] S [17]
13	II	I	II		T_2 [9 ₂ , 13 ₁ , 14 ₁] D [13, 14]	T_2 [9 ₁ , 13 ₁ , 15 ₂] D [9, 13]	S [9] D [13, 16]	S [9], [13], [17]
14	II	I	II	II		T_2 [9 ₂ , 14 ₁ , 15 ₁] D [14, 15]	S [9] D [14, 16]	S [9] D [14, 17]
15	II	II	I	II	II		S [9] D [15, 16]	S [9] D [15, 17]
16	III	III	III	III	III	III		S [9] D [16, 17]
17	III	III	III	IV	III	III	III	

Fig 5. XRPD results of 9 / j / k ($j = 10 \sim 16, k = 11 \sim 17$).