

ピロン環を有する植物系バイオマス由来分子を用いた

電荷移動塩の構造と物性-(I)

(法政大院理工学研究科¹, 法政大マイクロ・ナノテクノロジー研究センター², 森林総研³)○桑名良明¹, 高橋 りえ¹, 蛭子絵野¹, Gene Frederick Gagabe², 稲見 栄一²,
大塚 祐一郎³, 中村 雅哉³, 緒方 啓典^{1,2}

Structure and solid state properties of charge transfer salts

using lignin biomass with pyrone rings-(II)

(Grad. Sch. Sci. and Engin., Hosei Univ.¹, Research Center for Micro-Nano
Technology, Hosei Univ.², Forestry and Forest Products Research Institute³)○Yoshiaki Kuwana¹, Rie Takahashi¹, Kaino Hiruko¹, Gene Frederick Gagabe²,
Eichi Inami², Yuichiro Otsuka³, Masaya Nakamura³ and Hironori Ogata^{1,2}

【序】

木質系バイオマスであるリグニンを微生物分解して得られる代謝生成中間体である 2-pyrone-4,6-dicarboxylic acid (PDC)(Fig.1(a))はピロン骨格を有する分子で特異な構造を持つことが知られている。我々は、この分子の電子受容性に注目し、各種電気供与性分子と電荷移動錯体(塩)を合成し、その構造および物性について調べてきた。本研究では、PDC との比較のためにベンゼンポリカルボン酸の一つであるピロメリット酸(1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic acid: Pyro. acid)(Fig.1(b))を電子受容性分子として用いて、TTF 分子と電荷移動錯体の合成を行った。それらの結晶構造、電気物性、磁気物性を測定し、結晶構造および物性の比較を行った。

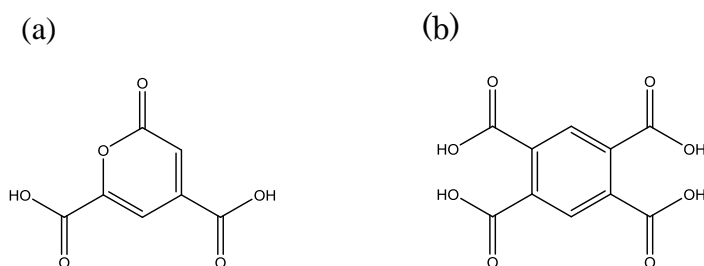


Fig.1 (a)2-pyrone-4,6-dicarboxylic acid(PDC)および(b)pyromellitic acid(Pyro. acid)の分子構造

【実験】

電荷移動錯体の合成には拡散法および電解法を用いて行った。得られた単結晶試料について室温において X 線構造解析を行った。さらに、SEM 観察による結晶形態観察、電気抵抗率測定、熱電能測定、ESR 測定を行い、物性の比較を行った。

【結果および考察】

Fig.2 に(a)TTF-PDC 錯体および(b)TTF-Pyro. acid 錯体(いずれも針状結晶)の室温における結晶構造をそれぞれ示す。各結晶の結晶構造パラメータは下記の通りである。

TTF-PDC: 空間群 $P2_1/c$ (monoclinic)($Z=4$), $a=7.3183(2)$, $b=17.914(4)$, $c=16.947(4)$,

$\beta=102.494(6)^\circ$ $V=2169.14$

TTF-Pyro.acid: 空間群 $P\bar{1}$ (No.2)(Triclinic)($Z=4$), $a=11.3934(6)$, $b=11.6594(6)$, $c=11.9804(8)$,

$\alpha=69.821(3)^\circ$, $\beta=64.100(3)^\circ$, $\gamma=79.619(6)^\circ$, $V=1342.93$

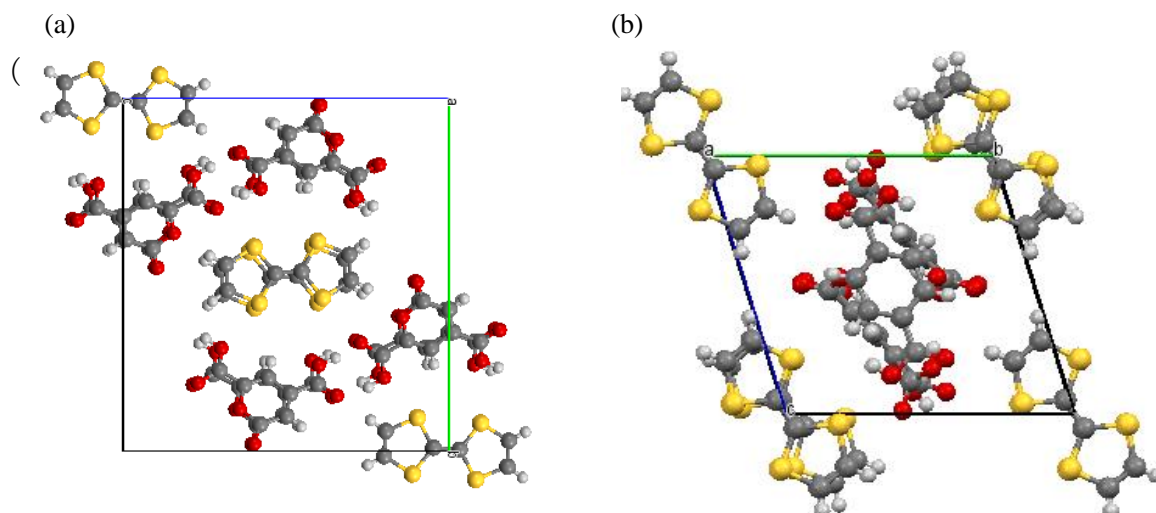


Fig.2 (a)TTF-PDC および(b)TTF-Pyro.acid の a 軸方向から見た結晶構造

TTF-PDC 錯体の単位格子は 2 つの TTF 分子と 1 つの PDC 分子から成り、両分子がそれぞれ a 軸方向に分離積層型の構造を取っていることが分かった。一方、TTF-Pyro. acid 錯体では単位格子に TTF と Pyro. acid が 1:1 の割合で存在し、 a 軸方向に分離積層型の構造を取っているが、隣接する Pyro. acid はカラム方向で互いに直交しており、スタッキングしていないことが分かった。両者の構造の違いは、主にドナーアクセプター間の水素結合構造の違いに起因するものであることが分かった。

これらの単結晶について室温において電気抵抗率の測定を行ったところ TTF-PDC 錯体は $35.9 \Omega\text{cm}$ 、TTF-Pyro. acid 錯体は $89.3 \Omega\text{cm}$ であった。

本講演では、他のベンゼンポリカルボン酸を含めた一連の錯体の詳細な構造および諸物性の系統的な解析結果について報告する。

References

1. Y. Otsuka, M. Nakamura, S. Ohara, Y. Katayama, K. Shigehara, E. Masai, M. Fukuda, J. Environmental Biotechnology, Vol.6, No.2, 93-103, 2006.