4Pa130

ベンゼンヘキサカルボン酸による π-ドナー分子配列制御(その3)

(北大院理¹·北大創成²) 〇小林 典仁¹、内藤 俊雄^{1,2}、稲辺 保¹

メリト酸(ベンゼンヘキサカルボン酸、Scheme 1)アニオン([C₆(COO)₆H_{6-n}]ⁿ)は結晶中で多様 な水素結合ネットワークを形成する。我々はこれまでにピリジン誘導体を対分子に用いた結晶の系統 的な構造解析から、メリト酸アニオンが強い自己集合能を持っており、そのアニオン配列は脱プロト ン化された数(n)に依存した水素結合様式が基になっていることを報告している。n が 3 の時には Scheme 2(a)に示すような三角形の水素結合ユニットが基本となり、シート状のネットワークが形成 される。一方、n が 2 の時には Scheme 2(b)に示すような二種の"dual hydrogen-bond"と呼ばれるユ ニットが基本となり、シート状、チャンネル状などの多様な水素結合ネットワークを形成する。



Scheme 1

Scheme 2

我々は本研究において、メリト酸アニオンの強い自己集合能により形成される水素結合ネットワークが規定する空間に、 π -ドナー分子を配列させる試みを行っている。 π -ドナー分子には、種々の TTF 誘導体を用いた。これまでに TTF (2:1, n = 2)、EDT-TTF (3:1, n = 2)、BEDT-TTF (3:2, n = 2)、TM-TTF (2:2, n = 1)などとの単結晶が得られており、その結晶構造を中心として昨年の分子構造総合討論会¹⁾、今年の日本化学会春季年会²⁾において報告している。

今回、TM-TTF 塩($[TM-TTF^{\dagger}]_{2}[C_{6}(COO)_{6}H_{5}]_{2} \cdot 2CH_{3}OH)$ (1)が得られた同じ条件で、新たに組成の異なる結晶(5:4)(2)が得られたのでその構造と物性を報告する。また、TTF 塩 ($[TTF^{\dagger}]_{2}[C_{6}(COO)_{6}H_{4}^{2}]$)(3)の SQUID、ESR 測定を行い、螺旋状カラム内における TTF ラジカルカチオンの配向ディスオーダーに関する新たな知見が得られたので併せて報告する。

結晶作成は電解法を用いて行った。溶媒にはジクロロメタン/メタノール混合溶媒を用い、脱プロ トン化によりメリト酸をアニオンにするため、ピリジンを溶液中に共存させた。

黒色板状結晶(2)は、X線構造解析より組成が[TM-TTF⁺]₅[C₆(COO)₆H₅]₃[C₆(COO)₆H₄²]・C₅H₅N・ x(Solv.)であることがわかった。結晶学的に独立なメリト酸アニオンは四分子存在し、隣り合うアニオ ン間では強い水素結合によって結びつけられていた。また、溶媒分子であるメタノールや、水分子を 介した水素結合ネットワークが形成され、全体として、a 軸方向に伸びるチャンネル構造が形成され ていた。(Fig. 1)。TM-TTF はそのチャンネル内に閉じこめられ、カラム状に配列されていた。それ ぞれのカラム内の分子は分子面を平行にし、 分子長軸方向にずれた様式で積層している。 TTF 骨格中の C=C 結合距離、組成より全 ての TM-TTF 分子は一価のカチオンになっ ていると考えられる。

Fig. 2(a)に示す TTF 塩(3) では、メリ ト酸アニオンが作る六角形のチャンネル内 に TTF がカラムを形成している。このカラ ム内に存在する独立な TTF カチオン (I、 II) はそれぞれの分子の中心が 6, 軸上に一



Fig. 1 Crystal structure of the TM-TTF salt (2).

致し、I、II は交互にスタックしていた。このうち、TTF (II) は TTF (I) に対して、ほぼ真上に重 なる配向と、分子面方向に 30°回転した配向の二種類がディスオーダー状態になっている (Fig. 2(b))。 SQUID による磁化率測定を行ったところ、TTF ラジカルが等間隔にスタックしている構造から予想 されるより遙かに小さな磁化の値が観測された。また温度変化を Curie-Weiss モデルを用いてフィッ ティングすることにより、常磁性成分が約 3.4 %であると見積もられた。このことから、次のような モデルを考えた。TTF (II) の二つの配向は、その分子の上もしくは下に位置する TTF (I) と二量 化を起こすため生じ、Fig. 3(c)に示したようにカラム内で上方向に二量化するドメインと、下方向に 二量化するドメインが等しい確率で存在することが配向ディスオーダーの起源となっていると考えら れる。全体としては、スピン対を形成した二量体単位で 120°回転している螺旋カラムだといえるが、 そのドメイン境界にあるラジカルカチオンが部分的に取り残され、孤立したスピン源として振る舞っ ていると考えられる。

当日はこれらの錯体の ESR 測定結果についても報告する予定である。



Fig. 2 TTF salt (3) (a) TTF helical column in channel, (b) overlap mode of TTF (I) and (II), (c) dimerization pattern of TTF cations

- 1) 小林典仁、他 2002 年 分子構造総合討論会要旨集 3B16
- 2) 小林典仁、他 2003 年 日本化学会春季年会予稿集 4J4-39