

# 1P011 メリト酸アニオンの自己集合を利用した水素結合ネットワークの構築

(北大院理<sup>1</sup>、北大創成<sup>2</sup>) 峯廻洋美<sup>1</sup>・内藤俊雄<sup>1,2</sup>・稲辺保<sup>1</sup>

メリト酸 (ベンゼンヘキサカルボン酸、Fig. 1) を脱プロトン化した  $n$  価のアニオン ( $[\text{C}_6(\text{COO})_6\text{H}_{6-n}]^{n-}$ ) は、水素結合によって自己集合ネットワークを形成することが知られている。ピリジニウム塩やピペリジニウム塩の結晶構造からこのアニオンネットワークの構造はメリト酸からの脱プロトン数、 $n$  に依存することが見出されており、また用いる対カチオン成分によっても変化する可能性が示唆されている [1, 2]。これらの結晶中ではアニオン分子間だけでなく、アニオンとカチオンとの間にも水素結合が形成されるため、全体のネットワーク構造はアニオン・カチオン両者を含んだものとなっている。

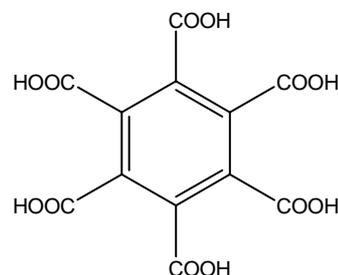


Fig.1 Mellitic acid

これに対し本研究では、水素結合をつくらない対カチオンを用いたときにアニオンが作るネットワーク構造を調べることを目的とし、テトラアルキルアンモニウム (TRA) を対カチオン成分に選択した。脱プロトンはメリト酸と  $\text{TRA} \cdot \text{OH}$  との酸塩基反応により行い、加える塩基の量を加減することで脱プロトン数  $n$  の制御を試みた。加えてカチオンの形状や大きさがアニオンネットワークにどのような影響を及ぼすのかを明らかにするため、アルキル基をメチル ( $\text{R} = \text{M}$ )、エチル ( $\text{R} = \text{E}$ )、プロピル ( $\text{R} = \text{P}$ )、ブチル ( $\text{R} = \text{B}$ ) 基と変化させて結晶作製を行った。TPA 塩  $[(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+][\text{C}_6(\text{COO})_6\text{H}_5^-] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1$ )、TBA 塩  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+][\text{C}_6(\text{COO})_6\text{H}_5^-] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1$ )、 $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+]_2[\text{C}_6(\text{COO})_6\text{H}_4^{2-}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $n = 2$ )、TMA 塩  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_3[\text{C}_6(\text{COO})_6\text{H}_3^{3-}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 3$ ) の 4 つの結晶が得られ、X 線構造解析からアニオンのネットワーク構造を決定した。

$n = 1$  の結晶中で形成されるアニオンネットワーク構造は対カチオンが TPA のときには螺旋状、TBA のときにはシート状となっており、含むカチオンによって大きく異なっていた。しかしこれらのアニオン構造は共通の水素結合様式に基づいており、共通と考えてよい部分配列が存在することがわかった (Fig. 2)。これらは、脱プロトン化部位の水素結合で縦方向につながったアニオンが、'paired hydrogen-bond'、と水分子を介する水素結合により横方向へもつながり、さらに一対のカルボキシ基間の水分子を介する水素結合によりつながった配列となっている。

$n = 2$  の TBA 塩では同じく  $n = 2$  であるピリジニウム塩について報告されているアニオン配列 [1] と類似の 'dual hydrogen-bond' (Fig. 3) による一次元鎖状配列が形成されていた。また  $n =$

3のTMA塩については'triangular hydrogen-bond'[1, 2]が形成されており、同じく $n=3$ であるピリジニウム塩およびピペリジニウム塩におけるアニオン配列との類似がみられた。しかし全体のアニオン構造は既報のものでは'triangular hydrogen-bond'に基づく二次元シート状配列であるのに対し、TMA塩では溶媒分子によって分断された一次元ベルト状配列となっていた。

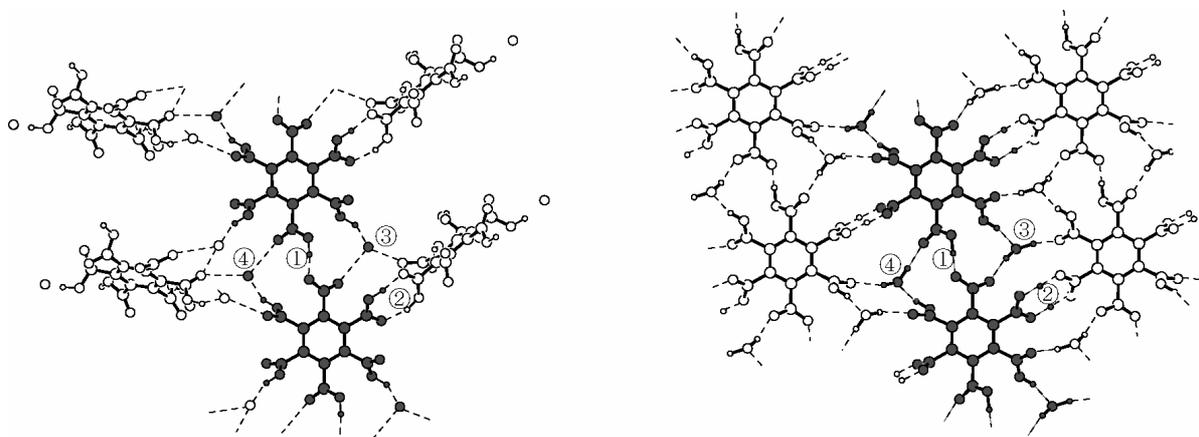


Fig. 2 TPA 塩 (左) と TBA 塩 (右) におけるアニオン配列

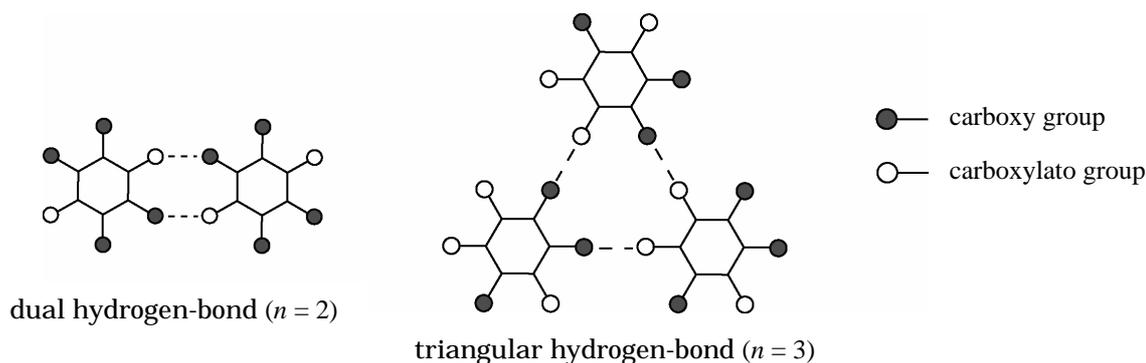


Fig. 3  $n$  の値に依存した水素結合様式

このように用いるカチオンにより形成されるアニオン構造は大きく変化しているが、その配列中に  $n$  の値に依存した類似の部分構造がみられることがわかった。これらの結果はメリト酸アニオンが脱プロトンされると  $n$  の値によって決まる特定の水素結合様式を形成することと、その部分配列がどのように結びつき、全体としてどのようなアニオンネットワークを形成するのは用いる対カチオンの種類及び結晶溶媒の有無に左右されていることを示唆するものと考えられる。

[1] N. Kobayashi, T. Naito, T. Inabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2003, 76,1351

[2] N. Kobayashi, T. Naito, T. Inabe, *CrystEngComm.*, 2004, 6(33), 189