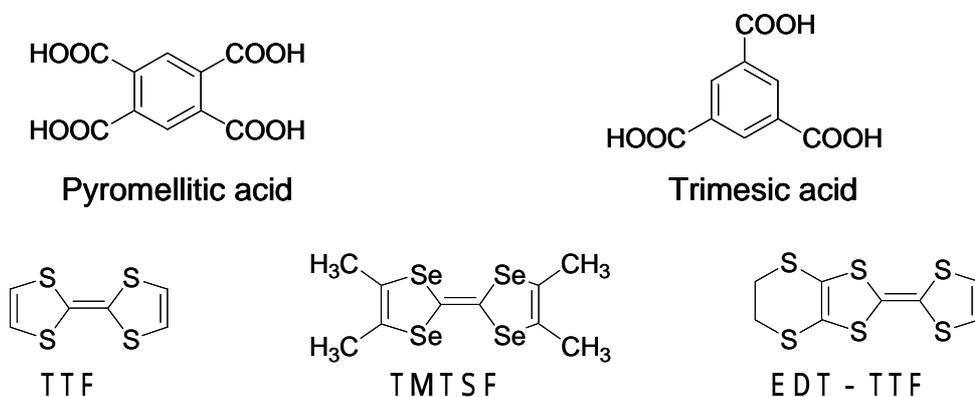


3P010 ベンゼンポリカルボン酸の自己集合能を利用した

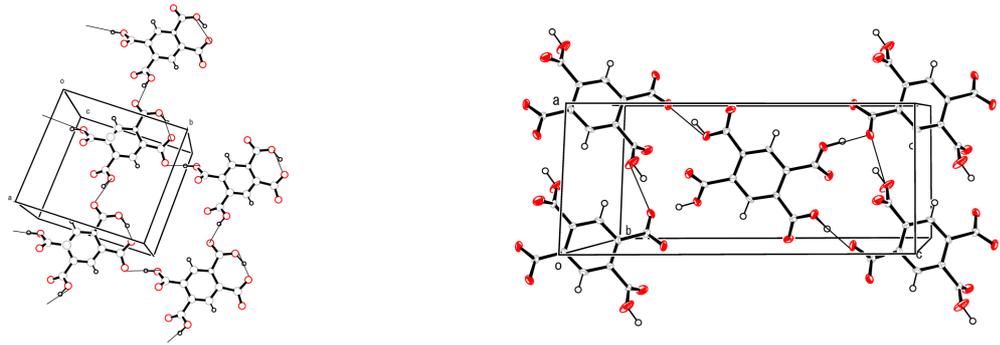
ラジカル分子の配列制御

(北大院理¹・北大創成²) 塩野 和彦¹、内藤 俊雄^{1,2}、稲辺 保¹

近年、強く方向性を持ち優先的に相互作用を及ぼす超分子認識パターンを応用することで、結晶中での予測される分子配列の限定が可能になってきた。ベンゼンポリカルボン酸を塩基で脱プロトン化し得られるアニオンはカルボン酸基の数や相対的な配置、また脱プロトン数によって様々なネットワーク構造を作り出すことが期待される。本研究では、ベンゼンポリカルボン酸であるピロメリト酸およびトリメシン酸を脱プロトン化試薬であるピリジン誘導体を用いてアニオンとし、ドナー分子と共に電解結晶成長を行うことで形成されるカチオンラジカル塩結晶中でのアニオンネットワーク構造と物性について調べることを目的とした。



ピリジンをピロメリト酸に対して過剰に加え脱プロトンを促した状態で電解を行うことで、それぞれ結晶溶媒を含む上記三種類のドナー分子との結晶を得ることができた。TTF、TMTSFから得られた結晶での水素結合ネットワークパターンは各々異なるが、ピロメリト酸アニオンネットワークは共に二次元シート構造となっていた。TTFとの結晶の場合、脱プロトン化数は1でありアニオン間の水素結合による二次元シートがab面に平行に形成されているが、アニオンには分子内水素結合も存在する(Fig.1-a)。TTFラジカルカチオンは二量体を形成し、アニオンシートと溶媒分子により孤立化している。TMTSFとの結晶の場合、中性のピロメリト酸分子と脱プロトン化数2のアニオンが1:1で混在しており、 $[1\bar{1}0]$ 方向に並んだ一次元鎖を形成し、さらにc軸方向の水素結合によってac面に平行な二次元シートを形成している(Fig.1-b)。TMTSFラジカルカチオンはa軸方向に二枚周期の一次元カラムを形成していた。一方、同様の方法で得たトリメシン酸とTTFとの結晶では、脱プロトン数が1となり、トリメシン酸アニオンが作り出すネットワークはc軸に沿った一次元チェーンとなった(Fig.2)。TTFはこの一次元チェーンと結晶溶媒である $C_6H_4Cl_2$ によって囲まれ、c軸方向に沿った一次元channelに収まるように二枚周期の一次元カラムを形成していた。



(a) $[\text{TTF}^+][\text{C}_6(\text{COO})_4\text{H}_5]^- \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (b) $[\text{TMTSF}^+][\text{C}_6(\text{COO})_4\text{H}_4]^{2-} \cdot [\text{C}_6(\text{COO})_4\text{H}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Fig.1 ピロメリト酸アニオンの二次元シート

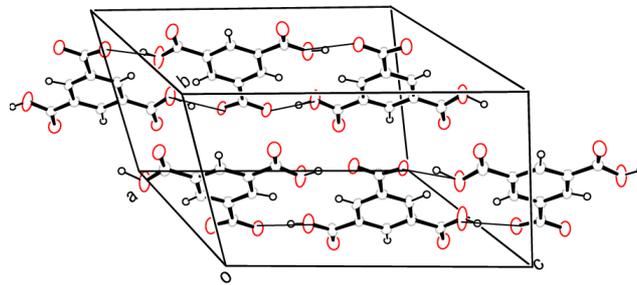


Fig.2 $[\text{TTF}^+][\text{C}_6(\text{COO})_3\text{H}_5^-]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ におけるトリメシン酸アニオンの一次元チェーン

一方、EDT - TTFとピロメリト酸との組み合わせでは脱プロトン数2の結晶が得られたが、TTF、TMTSF塩とは対照的にアニオンネットワークの形成が見られない。これは、ピロメリト酸アニオンが分子間で水素結合を形成せず、分子内水素結合のみを形成しているため、Fig. 3に示すように孤立したアニオンは二量化したEDT - TTFラジカルカチオンを挟むように配列していた。当日はこれらの結晶の物理的諸性質の測定の結果も含め詳細を報告する。

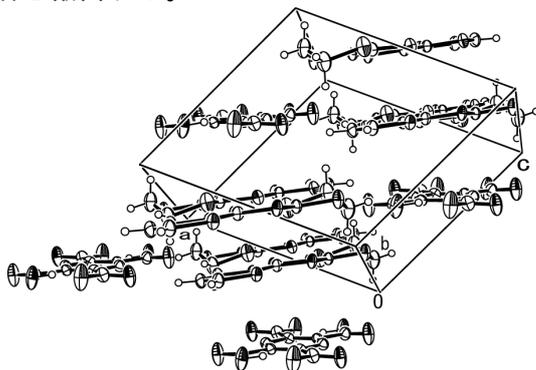
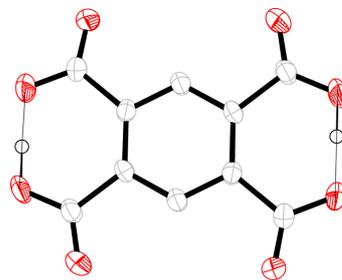


Fig.3 $[\text{EDT} - \text{TTF}^+]_2[\text{C}_6(\text{COO})_4\text{H}_4]^{2-}$



$[\text{EDT} - \text{TTF}^+]_2[\text{C}_6(\text{COO})_4\text{H}_4]^{2-}$ における
ピロメリト酸アニオンの分子内水素結合