

2P028 メリト酸アニオンの自己集合ネットワークによる対カチオン配列制御

(北大院理¹、北大創成²) ○ 峯廻洋美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、Fig. 1) は脱プロトン化され n 価のアニオンとなると、水素結合による自己集合ネットワークを形成する。本研究では、カチオンとの水素結合を含まないアニオンのみによるネットワークの構造を調べてきた。これまでに得られた 4 級アンモニウムおよびホスホニウム塩の結晶構造から、アニオンネットワーク中にはメリト酸からの脱プロトン数、 n に依存した部分配列がみられ、それらがカチオンの水素結合能の有無によらず共通であること、またネットワークの全体構造は用いるカチオンのサイズや形状によって変化することがわかっている。

今回、新たに phenyltrimethylammonium 塩 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+]_2[\text{C}_6(\text{COO})_6\text{H}_4^{2-}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PTMA 塩、 $n = 2$) 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 (Fig. 2)。

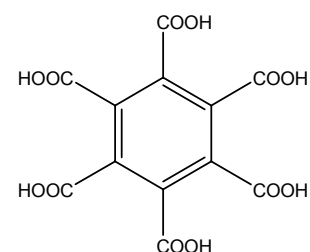


Fig. 1 Mellitic acid

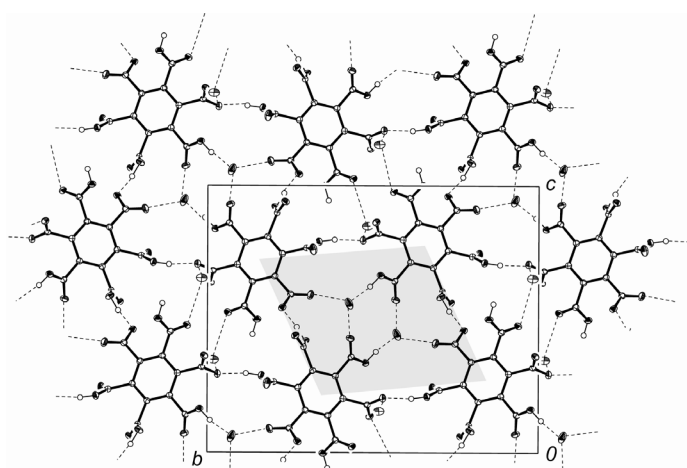


Fig. 2 PTMA 塩におけるアニオン配列
灰色の部分が 'rhombic unit'

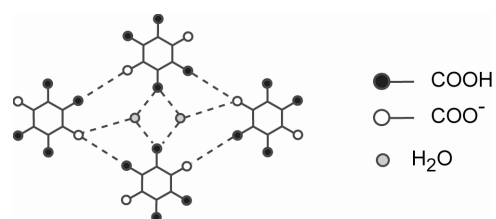


Fig. 3 rhombic hydrogen-bond

この塩中でメリト酸アニオンは 'rhombic hydrogen-bond' (Fig. 3) により結びついており、この部分配列どうしが水分子を介した水素結合で連結されてシート状となっていた。PTMA カチオンはアニオンシート間に並んでいた。'rhombic hydrogen-bond' は同じく $n = 2$ のピペリジニウム塩中에서도みられており [1]、この結果は n の値で決まる部分配列の構造が、カチオンの水素結合の有無によらず共通であることを裏付けるものである。

メリト酸のアニオンネットワークを用いた π ラジカルカチオン塩では、カチオンがネットワークに規定された空間にパッキングされ、特異な構造が実現されることから、導電体・磁性体の設計に有効なアニオン成分と考えられる [2]。現在はカチオン成分に TTF や BEDT-TTF などを用いて、

メリト酸アニオンのネットワークによる π -ドナー分子の配列制御を試みている。今回、脱プロトン試薬としてピリジンを共存させた条件下での電解結晶成長を行い、BEDT-TTF 塩 ($[\text{BEDT-TTF}^{2/3+}]_3[\text{C}_6(\text{COO})_6\text{H}_4^{2-}]_2 \cdot 2[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+] \cdot x\text{CH}_3\text{OH}$) を得た。この塩では、メリト酸アニオンがピリジニウムとメタノールを含む2次元シート状ネットワークを形成していた(Fig. 4)。メリト酸アニオンは隣接した6つのアニオンと8つのプロトンを共有し、1分子あたり2価のアニオンとなっていた。ピリジニウムカチオンは3つのメリト酸アニオンと水素結合を形成しており、分子面はアニオンシートに対してほぼ垂直になっていた。結晶中では2枚のシートがピリジニウムを重ねるように向かい合っており、ドナーカチオンはこの2枚一組のアニオンシート間に挟みこまれ層状配列となっていた (Fig. 5、6)。

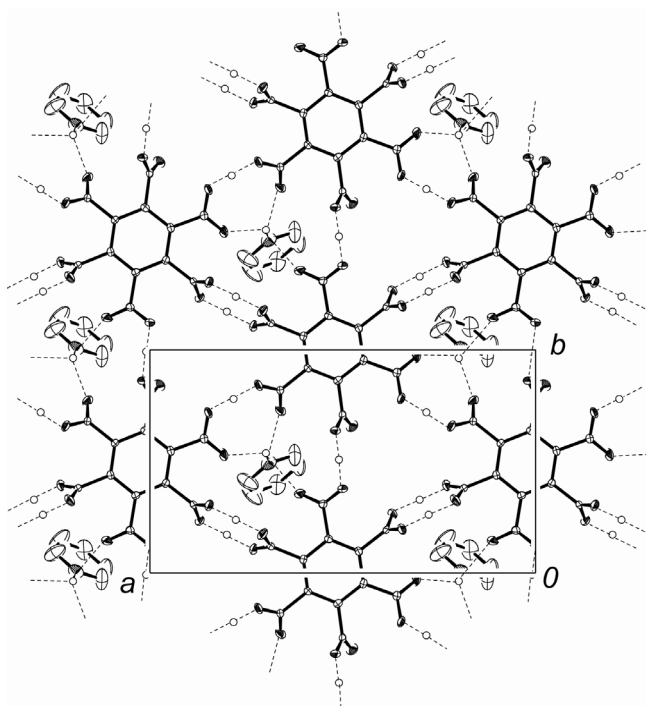


Fig. 4 メリト酸アニオンのシート状配列

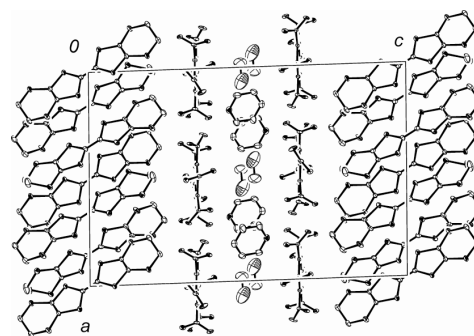


Fig. 5 BEDT-TTF 塩の結晶構造

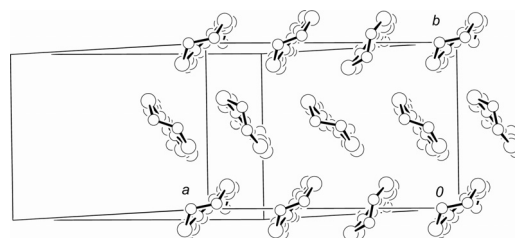


Fig. 6 BEDT-TTF ドナーの配列

脱プロトン試薬としてピリジンを共存させるかわりに、メリト酸アニオンの有機アンモニウム塩を電解質とした電解結晶成長にも取り組んでいる。この方法では、これまで作成してきた n が既知である種々の有機アンモニウム塩を用いるので、電解質の選択により n を変化させた塩が得られると期待できる。得られた塩の結晶構造の詳細および電気伝導度測定の結果については当日報告する。

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

[2] T. Inabe, *J. Mater. Chem.*, 15, 1317 (2005)