

ベンゼンペンタカルボン酸アニオンの水素結合ネットワーク

(北大院・理^{*}, 北大・創成^{**}) 宮内翔^{*}, 内藤俊雄^{*,**,*}, 稲辺保^{*}

【序】ベンゼンペンタカルボン酸(BPCH₅)は、ベンゼン環に5つのカルボキシ基をもつ分子である(図 1)。この中性分子の結晶は、5つすべてのカルボキシ基が paired hydrogen-bond を形成することにより隣接分子と強く結びつき、二層で一枚のシートとなるシート状配列を形成することが知られている。似た構造をもつメリト酸

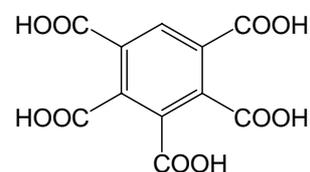


図 1

では、酸塩基反応により部分的に脱プロトン化させると n 価のアニオンになり、脱プロトン数 n に依存した特定の水素結合ユニットを基本とするアニオンネットワークを形成することが報告されている。ベンゼンペンタカルボン酸アニオン[(BPCH_{5-n})ⁿ⁻]もメリト酸アニオン同様、水素結合による強い自己集合能を保持し、アニオンネットワークを形成すると期待される。そこで本研究では、ベンゼンペンタカルボン酸アニオンの水素結合によるアニオンネットワークの形成と分子対称性低下に伴う構造への影響を調べることを目的とした。

【実験】本研究では対カチオン成分として様々なピリジン誘導体を選択した。ベンゼンペンタカルボン酸とモル比で約 1 : 10 のピリジン誘導体を溶媒のメタノール中で混合し、蒸散法により溶液を濃縮することで、それぞれの塩の単結晶作成を試みた。単結晶の得られた塩のカチオン成分を図 2 に示す。

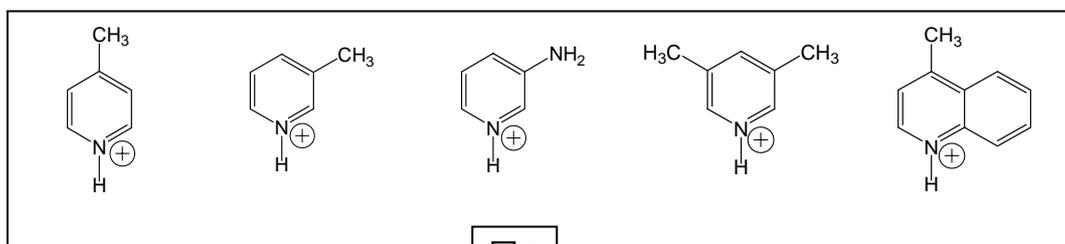


図 2

【結果と考察】構造解析の結果、明らかになった(BPCH_{5-n})ⁿ⁻塩で特徴的な点を以下に示す。

第一点は、4-メチルピリジニウム()を対カチオンに用いると $n = 3$ と脱プロトン数が大きいにも関わらず、中性結晶のみで見られるはずの paired hydrogen-bond が形成されることである(図 3)。これは、カルボキシ基とカルボキシ基の相互作用がカルボキシ基とピリジニウムとの相互作用よりも若干であるが有利になっていることを示している。

第二点は、4-メチルピリジニウムと似た構造の 3-メチルピリジニウム()を対カチオンに用いると $n = 2$ の塩とな

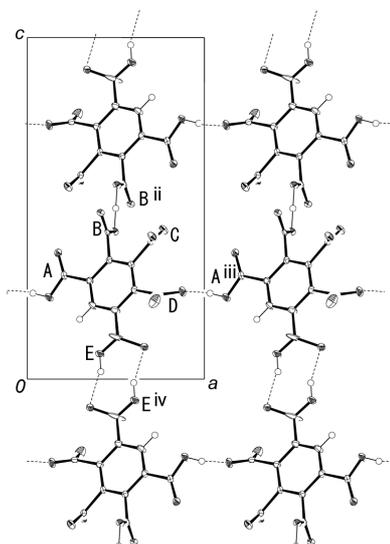


図 3

るが、アニオンネットワークは極性をもつ二次元シートを形成し、反転中心を含まない構造となることである(図 4)。3-メチルピリジニウムは 4-メチルピリジニウムよりも対称性が低下している。これより、対カチオンの対称性の低さが極性をもつアニオンネットワークの形成に有利に働くと示唆される。

第三点は、3-アミノピリジニウム()を対カチオンに用いると $n = 2$ の塩となるが、結晶全体では反転中心を含むが、3-メチルピリジニウムと同様に極性をもつ二次元シートを形成することである。また、3,5-ルチジン()を対カチオンに用いると $n = 2$ の塩を形成するが、これも結晶全体では反転中心を含むが極性をもつ一次元のアニオンチェーンを形成した(図 5)。これより、メタ位に置換基があるピリジン誘導体を選択するとベンゼンペンタカルボン酸アニオンは極性をもつようにネットワークを形成する傾向があると考えられる。

第四点は、レピジン()を対カチオンに用いると無限のアニオンネットワークは形成されず、二分子が水素結合により強く結びつき、この二分子をカチオンが囲むように水素結合を形成することである(図 6)。これより、カチオンのサイズがある程度大きくなると無限のアニオンネットワークが分断される可能性が示唆される。

以上より、ベンゼンペンタカルボン酸アニオンは水素結合により強く自己集合し、アニオンネットワークを形成することがわかった。しかしながら、水素結合能があり、ある程度大きなカチオンと組み合わせると無限のアニオンネットワークが分断される可能性も示唆される。また、カチオンの対称性が低い場合、例えばメタ位に置換基のあるピリジン誘導体を対カチオンに用いると極性をもつアニオンネットワークが形成される。

他のピリジン誘導体で得られたアニオンネットワークの構造については当日報告する予定である。

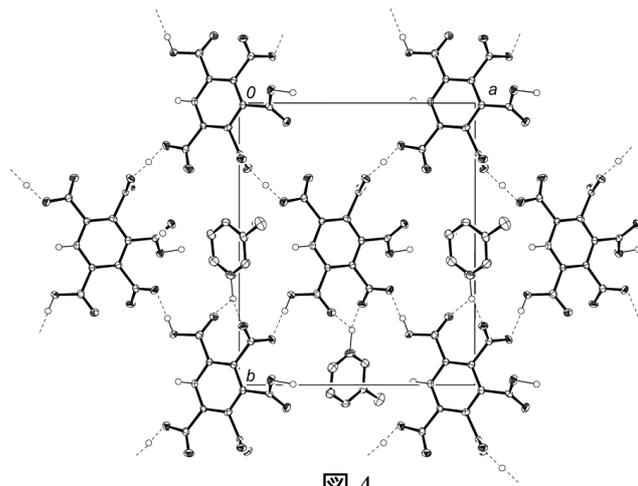


図 4

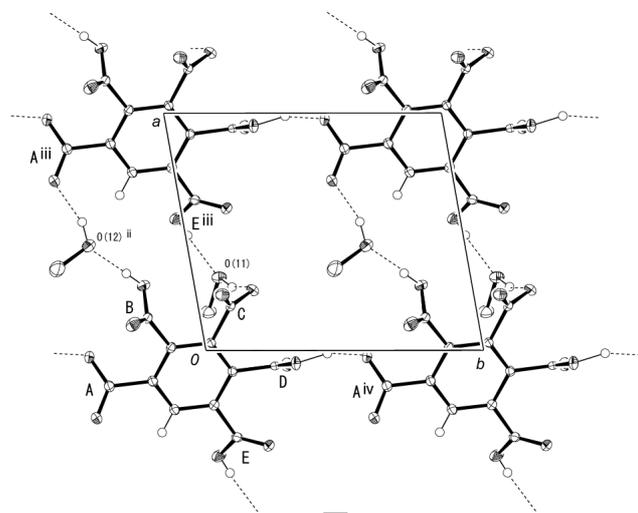


図 5

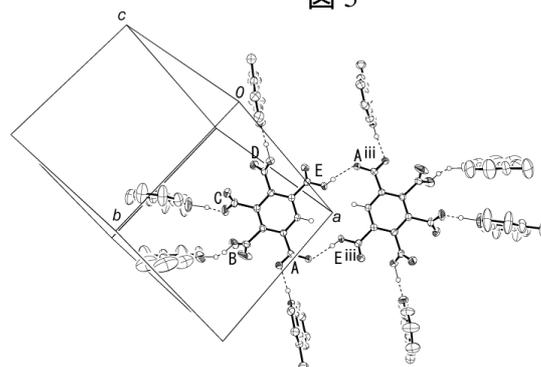


図 6