

2P003

短い水素結合を持つクロラニル酸-アミン化合物の結晶構造

岡山大院自然科学¹, 岡山大理², 日大文理³

○後藤和馬¹, 戸田大介², 名越弘和¹, 浅地哲夫³, 石田祐之¹

《序論》

クロラニル酸は塩基性有機分子と水素結合性の分子性結晶あるいは塩を形成することが知られている 2 価の有機酸である。対となる塩基性分子との組み合わせにより様々な構造と機能性（誘電体^[1]・水素移動）をもった結晶が得られることが報告されているため、新規なクロラニル酸結晶が特異な構造と性質を持つ可能性が期待されている。この特異的な構造は、クロラニル酸分子内または分子間を結ぶ O-H-O, O-H-N などの強い水素結合に起因することが多い。ゆえに、クロラニル酸化合物は水素結合についての研究のモデルとして、また水素結合を利用した結晶構造制御技術確立の対象化合物としても注目され、新規結晶の構造解析^[2]や分子のダイナミクス^[3]などが X 線構造解析や核磁気共鳴法（NMR）、核四極共鳴法（NQR）などの方法により行われている。特に、クロラニル酸：ジアジン類=1：2 の比で形成される結晶においては、水素結合中のプロトンが動的無秩序状態にあることが報告されている^{[4][5]}。本研究においてはクロラニル酸と 1,3-ジアジン（ピリミジン）および 1,2-ジアジン（ピリダジン）の 1：1 化合物を作製し、構造解析により水素結合の状態を調べた結果を報告する。

《実験》

・結晶の作製

クロラニル酸と 1,3-ジアジンをモル比 1：1 でメタノール溶媒中にて混合し、拡散法で結晶を成長させた。同様の方法でクロラニル酸と 1,2-ジアジン 1：1 の結晶も作製した。

・X 線構造解析

得られたクロラニル酸-1,3-ジアジン=1：1 およびクロラニル酸-1,2-ジアジン 1：1 の両結晶サンプルのうちそれぞれ良質の結晶を選択し、二次元 IP 型 X 線回折装置（Rigaku RAPID-II, Mo K α 線）を用いて 226 K および 233 K にて測定した。構造は直接法で解き、完全行列最小二乗法により細密化を行った。

《結果および考察》

結晶構造解析の結果、クロラニル酸-1,3-ジアジン塩は非対称単位中に 1 分子の水和水を含むことが明らかとなった。結晶の空間群は P2₁/n、格子定数は $a = 12.6827(2)$, $b = 3.7540(1)$, $c = 24.4967(4)$ Å, $\beta = 93.897(1)^\circ$, $V = 1163.61(4)$ Å³であった。一方、クロラニル酸-1,2-ジアジン 1：1 塩は水和水を含まず、結晶の空間群は P2₁/n、格子定数は $a = 8.6031(7)$, $b =$

7.0969(4), $c = 18.2528(10)$ Å, $\beta = 98.998(3)^\circ$, $V = 1100.72(13)$ Å³であった。

Figure 1 にクロラニル酸-1,3-ジアジン塩（一水和物）のオルテップ図を示す。クロラニル酸およびアミンは水和水分子によって O1-H-O5 および O5-H-N1 の水素結合による架橋によってつながっている。後者の O-H-N 水素結合における O5-N1 原子間距離は 2.5515(13) Å であり、通常の N···O 距離 (2.8~2.9 Å) より短い。また、水素結合水素の位置は占有率 0.5 ずつで 2 箇所あると解析された。従ってこの水素は Fig. 2 のような 2 つの状態間をプロトンが移動している無秩序状態をとっていると考えられる。

クロラニル酸 : 1,2-ジアジン (1 : 1) の結晶は、二つのクロラニル酸が対称心で関係付けられ、ダイマーを形成し、1,2-ジアジンはその両側に水素結合をしている (2 : 2) ユニットで構成されている。クロラニル酸-1,2-ジアジン間の O···N 距離は 2.765(5) Å と、クロラニル酸 : 1,2-ジアジン (1 : 2) 結晶の O···N 距離 (2.582(3) Å) に比べかなり長く、H 原子はジアジン側に見出された。一方、クロラニル酸間の O···O 距離は 2.602(5) Å と短く、プロトンが無秩序状態であることが示唆される。

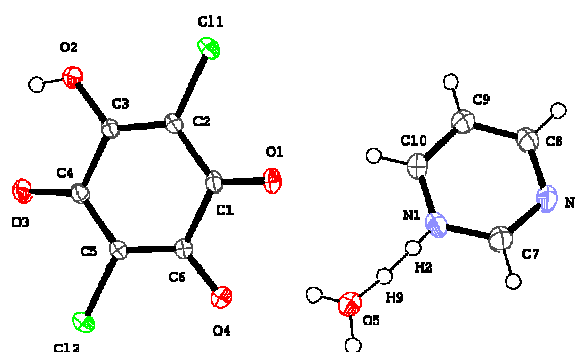


Fig. 1 クロラニル酸-1,3-ジアジン (1 : 1) 水和物の結晶構造

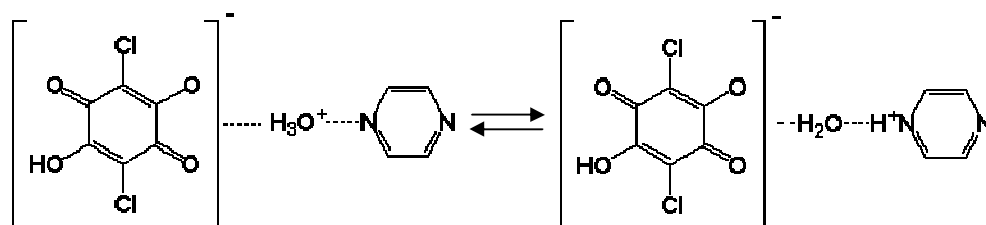


Fig. 2 クロラニル酸-1,3-ジアジン (1 : 1) 水和物の動的無秩序状態

《参考文献》

- [1] S. Horiuchi, F. Ishii, R. Kumai et. al., *Nat. Mater.*, **4** (2005) 163-166.
- [2] 後藤, 石川, 黒田, 森, 石田, 日本化学会第 85 春季年会, 2006 年, 2PC-029.
- [3] T. Asaji, K. Gotoh and J. Watanabe et. al., *J. Mol. Struct.*, **791**, (2006) 89-92.
- [4] T. Nihei, S. Ishimaru, H. Ishida, H. Ishihara, R. Ikeda, *Chem. Lett.*, **2000**, 1346-1347.
- [5] H. Ishida, S. Kashino, *Acta Cryst.*, **C55** (1999), 1714-1717.