

## 1P009

短い水素結合をもつキノリン-クロロニトロ安息香酸系化合物の結晶構造

(岡山大院・自然科学) 後藤 和馬, ○石田 祐之

【序】有機酸とアミン(あるいはピリジン)類塩基との間には強いO...N水素結合が形成される。結晶中においては、この水素結合内のH原子は、酸および塩基の分子構造や $pK_a$ の組み合わせ、および結晶構造に依存して、通常、O側あるいはN側に存在するが、ある条件を満たすとO...N距離が非常に短く、H原子はO側とN側の両方を占める無秩序状態(double well potential)、あるいはOとNの中央に位置する(single well potential)のような、いわゆるcritical pointを生じると期待される。これらの状態は水素結合系のH原子の動的状態を調べる上で非常に興味深い。今回、キノリン-クロロニトロ安息香酸系は、 $^{35}\text{Cl}$  NQR,  $^{14}\text{N}$  NQRと $^1\text{H}$  NMRの測定手段で、この状態を解析できるモデル化合物として取り上げた。Habebらは2-クロロ-4-ニトロ安息香酸とアミンからなる系で、 $^{35}\text{Cl}$  NQRの周波数とIRスペクトルを測定し、3,5-dimethylpyridine化合物がcritical point状態にあると報告しているが<sup>1)3)</sup>、その結晶構造は明らかにされていない。以前より我々はアミン-クロロニトロ安息香酸系化合物の結晶構造解析を、水素結合様式およびキラル結晶生成機構の解明を目的として行ってきたが<sup>4)6)</sup>、これまでの知見により、critical pointは3,5-dimethylpyridineよりも弱い塩基において生じると予測し、キノリン化合物のX線結晶構造解析を行った。

【実験】単結晶 X 線回折実験には理学 RAPIDII を用い、回折データの取得は 193 K で行った。試料はキノリンとクロロニトロ安息香酸 (2-chloro-4-nitro-, 2-chloro-5-nitro-, 3-chloro-2-nitro-, 4-chloro-2-nitro-, 4-chloro-3-nitro-, 5-chloro-2-nitrobenzoic acid) のモル比 1 : 1 アセトニトリル溶液より、溶媒を蒸発させることにより得た。

### 【結果・考察】

回折実験より得られた空間群、格子定数等を以下に示す。

(I) quinoline – 2-chloro-4-nitrobenzoic acid ( $\Delta pK_a = 2.86$ )

$Pca2_1$ ,  $a$  31.125(3),  $b$  3.7560(3),  $c$  12.3615(12) Å,  $V$  1445.1(2) Å<sup>3</sup>,  $Z$  4

(II) quinoline – 2-chloro-5-nitrobenzoic acid ( $\Delta pK_a = 2.68$ )

$P-1$ ,  $a$  6.9254(10),  $b$  7.4746(11),  $c$  14.310(2) Å,  
 $\alpha$  75.861(4),  $\beta$  89.207(3),  $\gamma$  79.842(4)°,  $V$  706.71(17) Å<sup>3</sup>,  $Z$  2

(III) quinoline – 3-chloro-2-nitrobenzoic acid ( $\Delta pK_a = 3.08$ )

$P-1$ ,  $a$  7.6023(3),  $b$  7.6251(4),  $c$  12.9978(5) Å,  
 $\alpha$  82.300(2),  $\beta$  75.1790(10),  $\gamma$  85.328(2)°,  $V$  720.94(5) Å<sup>3</sup>,  $Z$  2

(IV) quinoline – 4-chloro-2-nitrobenzoic acid ( $\Delta pK_a = 2.93$ )

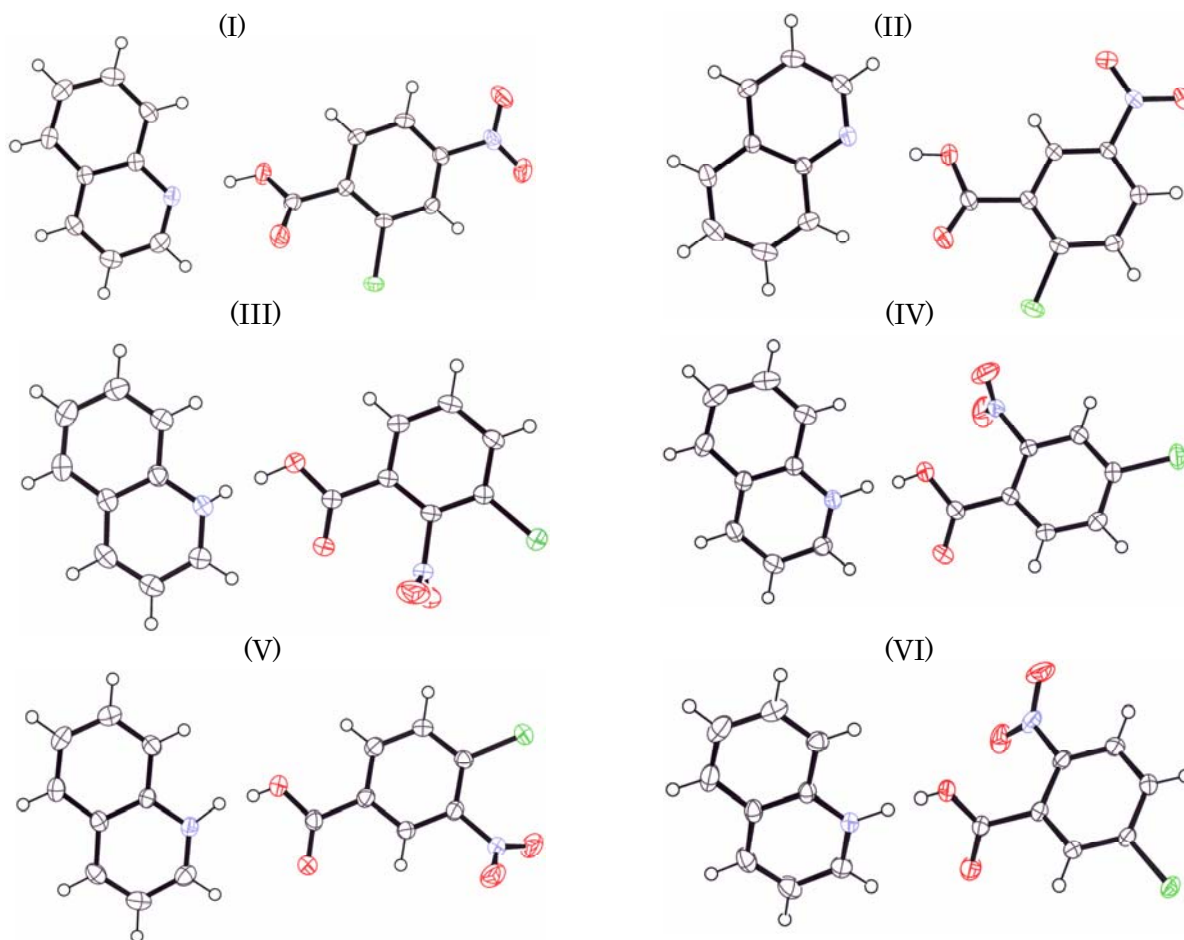
$P-1$ ,  $a$  7.9684(8),  $b$  8.6178(7),  $c$  11.1202(9) Å,  
 $\alpha$  88.959(2),  $\beta$  80.348(3),  $\gamma$  78.671(3)°,  $V$  738.06(11) Å<sup>3</sup>,  $Z$  2

(V) quinoline – 4-chloro-3-nitrobenzoic acid ( $\Delta pK_a = 1.55$ )

$P2_1$ ,  $a$  3.76142(19),  $b$  13.8321(7),  $c$  13.6027(9) Å,  $\beta$  91.546(2)°,  
 $V$  707.47(7) Å<sup>3</sup>,  $Z$  2

(VI) quinoline – 5-chloro-2-nitrobenzoic acid ( $\Delta pK_a = 3.04$ )  
 $P2_1/c$ ,  $a$  7.0456(4),  $b$  22.6829(13),  $c$  9.6273(6) Å,  $\beta$  106.318(2)°,  
 $V$  1476.61(15) Å<sup>3</sup>,  $Z$  4

構造解析より得た化合物(I)~(VI)の分子構造を以下に示す。いずれもN...O間で短い水素結合をもつ1 : 1化合物であり、N...O距離は (I) 2.595(2), (II) 2.6476(10), (III) 2.5610(12), (IV) 2.5569(12), (V) 2.585(2), (VI) 2.5429(12) Å である。



(I)と(II)ではH原子はO側に見出されたが、(III)~(VI)では水素結合中のH原子がdisorderしており、N側とO側の占有率は、(III) 0.39(3):0.61(3), (IV) 0.47(3):0.53(3), (V) 0.29(6):0.71(6) (VI) 0.65(3):0.35(3) と求められた。(III), (IV), (VI)はいずれも $\Delta pK_a [= pK_a (\text{塩基}) - pK_a (\text{酸})]$ が $3.0 \pm 0.1$ に入っている。一方、キラル結晶である(V)は(I), (II) よりもかなり小さな $\Delta pK_a (= 1.55)$ にも関わらず、短いN...Oを与えた。

- 1) J. Kalenik *et al.*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **85**, 3187-3193 (1989).
- 2) M.M. Habeeb & M.K. Awad, *Magn. Reson. Chem.*, **33**, 476-480 (1995).
- 3) M.K. Awad & M.M. Habeeb, *J. Mol. Struct.*, **378**, 103-110 (1996).
- 4) H. Ishida *et al.*, *Acta Cryst.* **E57**, o744-o745 (2001).
- 5) H. Ishida *et al.*, *Acta Cryst.* **C57**, 1450-1453 (2001).
- 6) H. Ishida *et al.*, *Acta Cryst.* **E60**, o1661-o1663 (2004).