

3P009

¹⁴N 核四極結合定数から見た 1,2-ジアジーンクロラニル酸 (2:1) 結晶中の水素結合状態

(¹J. Stefan 研・²岡山大院自然科学・³海技研・⁴日大文理) J. Seliger¹・V. Žagar¹・後藤和馬²・石田祐之²・近内亜紀子³・網野大輝⁴・○浅地哲夫⁴

1,2-ジアジーンクロラニル酸 (2:1) 結晶中ではクロラニル酸 1 分子に対して 1,2-ジアジーン 2 分子が水素結合した分子ユニット (Fig. 1) が存在する[1]。 ³⁵Cl NQR および X 線結晶解析から、水素結合系プロトンはダイナミックなディスオーダー状態にあることが予想されている[1, 2]。 X 線回折データから水素結合プロトンの存在確率分布について知見が得られる[3]。 本研究では水素結合の電子状態について更なる知見を得る目的で、¹H-¹⁴N 核四極二重共鳴法により ¹⁴N 核四極共鳴周波数を測定した。

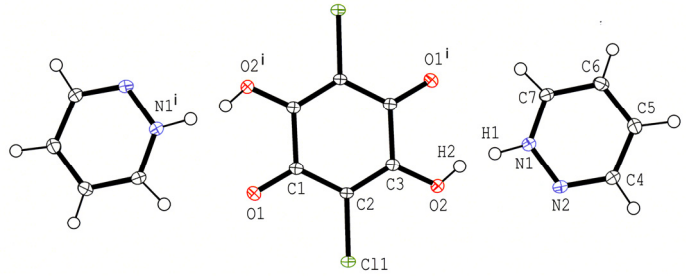


Fig. 1. 1,2-ジアジーンクロラニル酸水素結合分子ユニット

試料結晶は 1,2-ジアジーンとクロラニル酸をモル比 2 : 1 で含むアセトニトリル溶液をドラフト中に放置し、自然蒸発法によって得た。 ¹H-¹⁴N 核四極二重共鳴は、¹H NMR スピン格子緩和時間 T_1 が NMR 系と NQR 系のレベル交差の有無や照射する高周波磁場の周波数に依存することを利用して、磁場循環法により測定した ¹H NMR 信号強度から ¹⁴N 核四極共鳴周波数を知る方法であり、J. Stefan 研究所にて測定された。

¹⁴N 核 ($I = 1$) はゼロ磁場で 3 つのエネルギー準位を有し、NQR 周波数 $\nu_+ > \nu_- > \nu_0$ は核四極結合定数 e^2Qq/h と電場勾配の非対称定数 η を用いて次のように表わされる。

$$\nu_+ = \frac{e^2Qq}{4h}(3 + \eta)$$

$$\nu_- = \frac{e^2Qq}{4h}(3 - \eta)$$

$$\nu_0 = \nu_+ - \nu_- = \frac{e^2Qq}{2h}\eta.$$

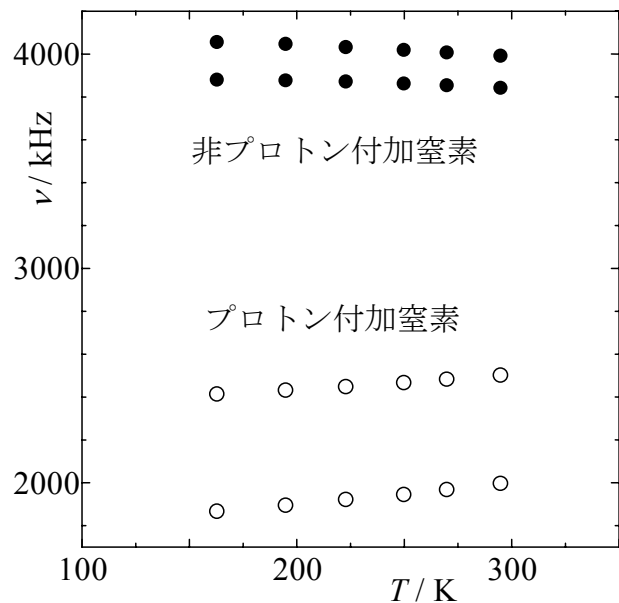


Fig. 2. ¹⁴N NQR 周波数の温度変化

静電ポテンシャル V の位置座標についての二階微分である電場勾配はテンソル量であり、三つの主値 V_{XX}, V_{YY}, V_{ZZ} ; $|V_{XX}| \leq |V_{YY}| \leq |V_{ZZ}|$ を持つ。 $\eta = (V_{XX} - V_{YY})/V_{ZZ}$, $e^2 Qq = eQV_{ZZ}$ である。 Fig. 2. に ^{14}N NQR 周波数の温度変化を示す。 低周波数側に観測される NH 窒素の共鳴周波数は温度上昇とともに増加し、NH...O 水素結合の電子状態が温度変化していることを示唆する。 $T = 295 \text{ K}$ で $(eQV_{ZZ}, eQV_{XX}, eQV_{YY})/h = (-2997, 994, 2003) \text{ kHz}$ と考えられる。 NH 窒素の eQV_{ii} ($i = X, Y, Z$) は NH...O 状態と N...HO 状態の速い交換によって決まっていると仮定して、X 線回折データから見積もった各状態の占有確率を用いて、各極限状態における eQV_{ii} を予想した。 異なる二つの温度での観測値が、二つの極限状態における値をそれぞれの温度における占有確率を重率として平均したものに相当すると仮定して、二つの温度を含む温度領域での、NH...O 状態と N...HO 状態それぞれに対応する値 (添字 1 と 2 で識別) を推定した。 隣り合う測定点で決まる 5 つの温度領域に対して値を求めた結果を Fig. 3. に示す。 Fig. 3 は二つの極限状態について eQV_{ZZ}/h を横座標に eQV_{XX}/h と eQV_{YY}/h を縦座標に取り、 eQV_{XX}/h あるいは eQV_{YY}/h と eQV_{ZZ}/h の相関を示したものである。 ただし、平均化された状態での主軸系 XYZ で表わしたものである。 $T = 295 \text{ K}$ での実測値は白抜き記号で示されている。

$(eQV_{ii}/h)_1$ と $(eQV_{ii}/h)_2$ の値は一定ではなく著しい温度変化を示し、高温の温度領域となるほど相違が大きくなる結果が得られた。 図中の黄色記号は、プロトン付加がほぼ完遂していると予想される、過塩素酸ピリダジニウムの NH 窒素のデータである。 また、茶色記号は 1,2-ジアジニークロラニル酸 (2:1) の非プロトン付加窒素のデータである。 温度が高いときの NH...O 状態に対する値は過塩素酸ピリダジニウムのプロトン付加窒素の値と良い一致を示したが、温度が高いときの N...HO 状態に対して 1,2-ジアジニークロラニル酸 (2:1) の非プロトン付加窒素の値よりも絶対値が大きな値が得られた。 この点は少し奇妙であるが、以上の結果は平衡分布のみならず、各状態の電子状態も著しく温度変化しているものと思われる。

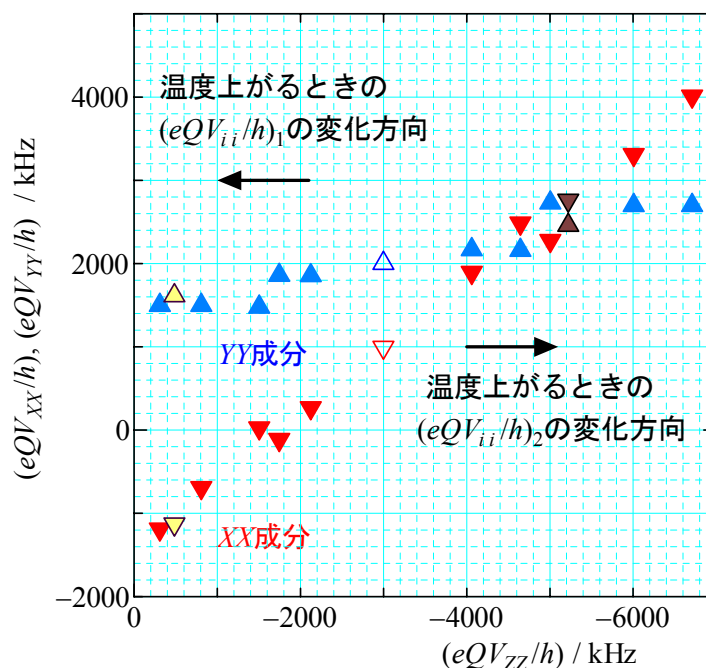


Fig. 3. NH...O 状態と N...HO 状態における核四極結合定数

温度が高いときの N...HO 状態に対して 1,2-ジアジニークロラニル酸 (2:1) の非プロトン付加窒素の値よりも絶対値が大きな値が得られた。 この点は少し奇妙であるが、以上の結果は平衡分布のみならず、各状態の電子状態も著しく温度変化しているものと思われる。

[1] H. Ishida and S. Kashino, Acta Cryst. **C55** (1999) 1149-1152.

[2] T. Nihei, S. Ishimaru, H. Ishida, H. Ishihara, and R. Ikeda, Chem. Lett. **2000**, 1346-1347.

[3] 後藤・戸田・名越・浅地・石田, 第1回分子科学討論会 2P003, 仙台, 2007年