

4P042

クロラニル酸—モルフォリン(1/1)塩における陰イオン水素結合鎖中の水素移動

(岡山大院・自然¹、岡山大・理²) ○後藤和馬¹、田原由樹²、石田祐之¹

【序】

クロラニル酸—モルフォリン(1/1)塩の結晶は室温で空間群 $P\bar{1}$, $a = 9.222(2)$, $b = 9.241(2)$, $c = 8.644(4)$ Å, $\alpha = 116.26(3)$, $\beta = 113.55(3)$, $\gamma = 92.65(3)^\circ$, $V = 582.9(6)$ Å³, $Z = 2$ であり、結晶中では結晶学的に非等価な二種類の一価のクロラニル酸イオンが O—H...O 水素結合で交互に繋がった一次元鎖を形成している。モルフォリン陽イオンはこれらの鎖を N—H...O 水素結合で架橋し二次元の水素結合網を作っている(図1)。¹⁾ O—H...O 水素結合中の O...O 原子間距離は 2.512 Å と非常に短く、H 原子の位置は無秩序化している。藤部らはこの塩および水素結合水素を重水素化した試料について 77 から 300 K の範囲で ³⁵Cl NQR 周波数の測定を行い、水素化物においては高温から低温の温度変化に対して二種類のクロラニル酸イオンはそれぞれ 0 と -2 価に変化すると報告している。²⁾ 今回、単結晶 X 線回折を 114 から 200 K の温度範囲で行い、O—H...O 水素結合中の水素原子の占有率が温度とともに変化してくることを見出した。また、それに伴いクロラニル酸イオンの C—C, C—O, C—Cl 結合距離の変化が観測された。

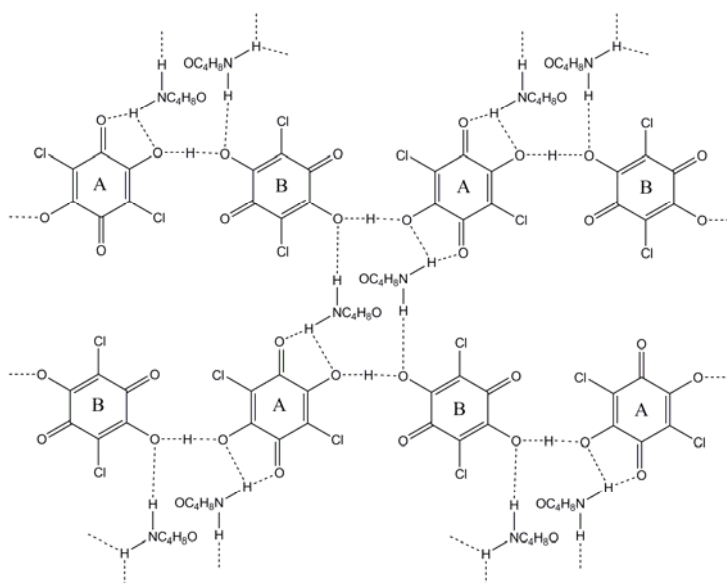


図1 クロラニル酸—モルフォリン(1/1)塩の水素結合の模式図

【実験】

単結晶はクロラニル酸：モルフォリン (モル比 1 : 1) アセトニトリル溶液よ

り蒸発法で得た。X線回折は理学 RAPID II を使い、114, 120, 130, 145, 160, 180, 200 K で測定を行った。

【結果・考察】各温度での格子定数は、

114 K : $a = 8.61998(16)$, $b = 9.10428(16)$, $c = 9.19040(17)$ Å, $\alpha = 91.909(1)$, $\beta = 116.676(1)$, $\gamma = 114.049(1)^\circ$, $V = 567.491(18)$ Å³; 120 K : $a = 8.62043(16)$, $b = 9.10670(16)$, $c = 9.19145(17)$ Å, $\alpha = 91.917(1)$, $\beta = 116.674(1)$, $\gamma = 114.029(1)^\circ$, $V = 567.845(18)$ Å³;

130 K : $a = 8.62156(16)$, $b = 9.11162(16)$, $c = 9.19374(17)$ Å, $\alpha = 91.936(1)$, $\beta = 116.669(1)$, $\gamma = 113.980(1)^\circ$, $V = 568.638(18)$ Å³; 145 K : $a = 8.62366(16)$, $b = 9.11968(17)$, $c = 9.19716(17)$ Å, $\alpha = 91.982(1)$, $\beta = 116.6490(1)$, $\gamma = 113.906(1)^\circ$, $V = 569.921(18)$ Å³;

160 K : $a = 8.62499(16)$, $b = 9.12773(17)$, $c = 9.20087(17)$ Å, $\alpha = 92.001(1)$, $\beta = 116.639(1)$, $\gamma = 113.862(1)^\circ$, $V = 571.014(18)$ Å³; 180 K : $a = 8.62739(16)$, $b = 9.13846(17)$, $c = 9.20609(17)$ Å, $\alpha = 92.026(1)$, $\beta = 116.621(1)$, $\gamma = 113.829(1)^\circ$, $V = 572.405(18)$ Å³;

200 K : $a = 8.62930(16)$, $b = 9.15077(17)$, $c = 9.21274(17)$ Å, $\alpha = 92.061(1)$, $\beta = 116.601(1)$, $\gamma = 113.799(1)^\circ$, $V = 573.914(18)$ Å³ であり、結晶構造に大きな違いは見られず、この温度範囲では固相相転移はないと判断される。

120 K での分子構造を図 2 に示す。非対称単位に二分の一のクロラニル酸(-1)イオンが二個とモルフォリン陽イオン一個が入った構造で、クロラニル酸イオンは対称心上にある。クロラニル酸イオン間の O-H...O 水素結合の H 原子は無秩序化しており (H2 と H4)、O2-H2 は C11 側に O4-H4 は O3ⁱⁱ 側に向いている。H2 と H4 の占有率を構造精密化計算によって求め、占有率比 $K = p(\text{H2}) / p(\text{H4})$ を温度の逆数に対して対数プロットしたものを図 3 に示す。また、クロラニル酸イオンの C-O 結合距離の温度変化を図 4 に示す。H2 の占有率は低温になるにしたがって大きくなり、それに対応して C3-O2 結合距離は長く、C6-O4 距離は短くなっていることが分かる。したがって、O-H...O 水素結合系のポテンシャルは非対称 double well 型であり、結晶学的に異なる二種類のクロラニル酸イオンのうち、一方のクロラニル酸イオン (C11/O1/O2) は低温で 0 価へ、片方のクロラニル酸イオン (C12/O3/O4) は -2 価へと変化していると考えられる。二つの極小エネルギーの差 ΔH と占有率比 K との関係は測定温度範囲でポテンシャルの形が大きく変化しないとの仮定の下では、 $\ln K = \Delta H / RT + a$ で表され (a はエントロピー項)、 K の温度変化より ΔH は 0.50(5) kJ mol⁻¹ と見積もられた。

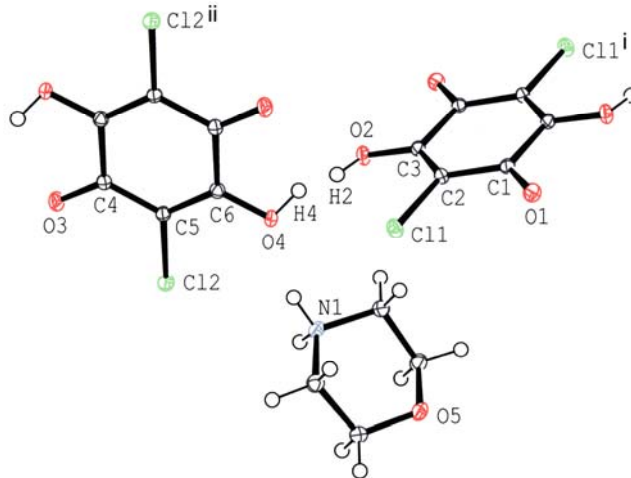


図 2 クロラニル酸—モルフォリン(1/1)塩の分子構造
(i) 2-x, 1-y, 2-z; (ii) -x, -y, 1-z

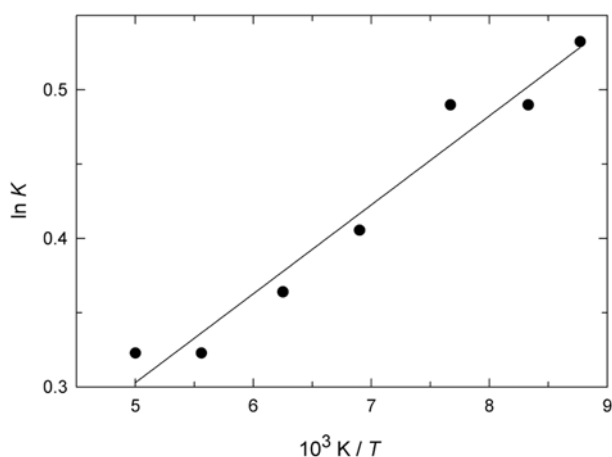


図 3 H2 と H4 の占有率比 $K = p(\text{H2}) / p(\text{H4})$ の温度変化 (実線は計算値)

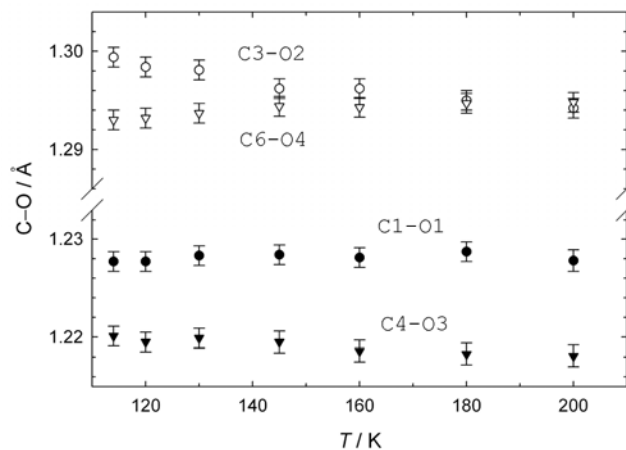


図 4 クロラニル酸イオンの C1-O1, C3-O2, C4-O3, C6-O4 結合距離の温度変化

1) H. Ishida & S. Kashino (1999). *Acta Cryst.* C55, 1923.

2) 藤部康弘, 池田龍一, 仁平貴明, 日比野史康 (2003). 分子構造総合討論会