

## 1P040

短い水素結合をもつメチルキノリン-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, 近藤 崇弘, ○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、結晶中の相対配置に依存して、通常O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の中央に位置するような(single well potential)、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。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。以前我々は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-クロロニトロ安息香酸系のX線結晶構造解析を行ったところ、3-chloro-2-nitro-, 4-chloro-2-nitro-, 4-chloro-3-nitro-, 5-chloro-2-nitrobenzoic acidの系で、非常に短い水素結合とH原子の無秩序状態を見出した<sup>4,5)</sup>。今回、quinoline ( $pK_a = 4.90$ )よりも塩基性の強い4-methylquinoline ( $pK_a = 5.66$ )と6-methylquinoline ( $pK_a = 5.20$ )のクロロニトロ安息香酸系における10種の化合物を取り上げ、単結晶X線構造解析を行った。

【実験】単結晶X線回折実験には理学RAPIDIIを用い、回折データは185-190 Kで取得した。試料はメチルキノリンとクロロニトロ安息香酸のモル比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。

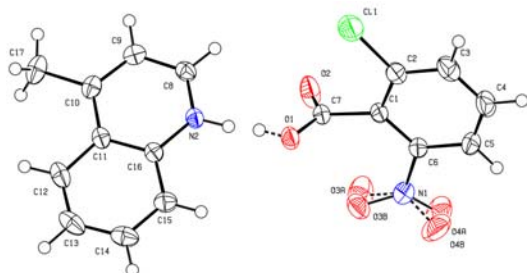
【結果・考察】回折実験より得られた各化合物の空間群、O...N距離、格子定数等を以下に示す。

- |       |   |            |                    |
|-------|---|------------|--------------------|
| (I)   | 4-methylquinoline – 2-chloro-4-nitrobenzoic acid  | $P-1$ ,    | O...N 2.5652(14) Å |
|       | $a$ 8.6975(4), $b$ 9.2527(4), $c$ 10.1865(5) Å,   |            |                    |
|       | $\alpha$ 72.748(2), $\beta$ 86.428(2), $\gamma$ 74.573(2)°, $V$ 754.55(6) Å <sup>3</sup> , $Z$ 2  |            |                    |
| (II)  | 4-methylquinoline – 2-chloro-5-nitrobenzoic acid  | $P-1$ ,    | O...N 2.558(3) Å   |
|       | $a$ 7.6353(4), $b$ 9.3827(6), $c$ 11.3756(7) Å,   |            |                    |
|       | $\alpha$ 91.453(3), $\beta$ 95.204(3), $\gamma$ 107.773(3)°, $V$ 771.64(8) Å <sup>3</sup> , $Z$ 2 |            |                    |
| (III) | 4-methylquinoline – 2-chloro-6-nitrobenzoic acid  | $P2_1/c$ , | O...N 2.5482(13) Å |
|       | $a$ 6.6401(3), $b$ 23.2126(5), $c$ 10.3386(3) Å,  |            |                    |
|       | $\beta$ 99.393(2)°, $V$ 1572.16(9) Å <sup>3</sup> , $Z$ 4   |            |                    |
| (IV)  | 4-methylquinoline – 3-chloro-2-nitrobenzoic acid  | $P-1$ ,    | O...N 2.5364(13) Å |
|       | $a$ 7.5234(10), $b$ 7.8017(11), $c$ 13.6341(17) Å,  |            |                    |
|       | $\alpha$ 80.934(4), $\beta$ 80.227(3), $\gamma$ 89.150(4)°, $V$ 778.73(18) Å <sup>3</sup> , $Z$ 2 |            |                    |
| (V)   | 4-methylquinoline – 4-chloro-2-nitrobenzoic acid  | $P-1$ ,    | O...N 2.5568(14) Å |
|       | $a$ 7.6858(3), $b$ 8.3616(3), $c$ 13.5746(5) Å,   |            |                    |
|       | $\alpha$ 82.549(1), $\beta$ 80.893(1), $\gamma$ 65.093(1)°, $V$ 779.33(5) Å <sup>3</sup> , $Z$ 2  |            |                    |
| (VI)  | 4-methylquinoline – 5-chloro-2-nitrobenzoic acid  | $C2/c$ ,   | O...N 2.5252(11) Å |
|       | $a$ 16.2625(10), $b$ 7.5099(4), $c$ 25.3105(15) Å,  |            |                    |
|       | $\beta$ 99.409(2)°, $V$ 3049.6(3) Å <sup>3</sup> , $Z$ 8  |            |                    |
| (VII) | 6-methylquinoline – 2-chloro-4-nitrobenzoic acid  | $P2_1/c$ , | O...N 2.5451(12) Å |
|       | $a$ 9.5055(2), $b$ 8.3019(4), $c$ 19.5865(4) Å,   |            |                    |
|       | $\beta$ 95.721(1)°, $V$ 1537.95(9) Å <sup>3</sup> , $Z$ 4   |            |                    |

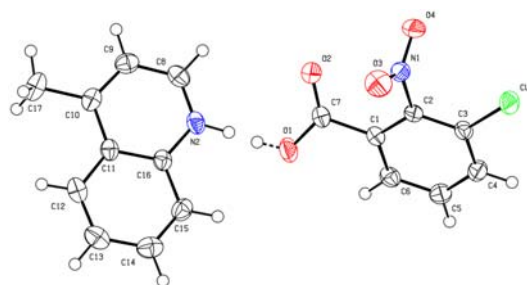
- (VIII) 6-methylquinoline – 2-chloro-5-nitrobenzoic acid  $P-1$ ,  $O\dots N$  2.6568(13) Å  
 $a$  6.8693(3),  $b$  7.6482(4),  $c$  15.1195(4) Å,  
 $\alpha$  78.218(3),  $\beta$  81.192(2),  $\gamma$  77.754(3)°,  $V$  754.89(6) Å<sup>3</sup>,  $Z$  2
- (IX) 6-methylquinoline – 3-chloro-2-nitrobenzoic acid  $P2_12_12_1$ ,  $O\dots N$  2.5640(12) Å  
 $a$  7.1156(4),  $b$  7.5854(4),  $c$  28.8599(14) Å,  $V$  1557.70(14) Å<sup>3</sup>,  $Z$  4
- (X) 6-methylquinoline – 4-chloro-2-nitrobenzoic acid  $Cc$ ,  $O\dots N$  2.5146(15) Å  
 $a$  7.4271(6),  $b$  14.4348(6),  $c$  16.2208(7) Å,  
 $\beta$  113.203(3)°,  $V$  1598.35(16) Å<sup>3</sup>,  $Z$  4

構造解析の結果、いずれの化合物でもキノリンクロロニトロ安息香酸系と同様に、酸-塩基間に  $O\dots N$  距離が 2.5-2.6 Å 程度の短い水素結合が見出され、化合物 (III), (IV), (VII), (IX), (X) では水素結合中の H 原子が無秩序状態にあることが分かった (分子構造を以下に示す)。

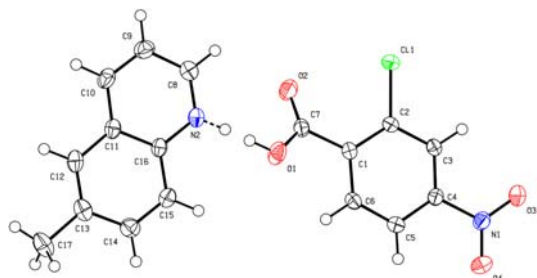
(III)



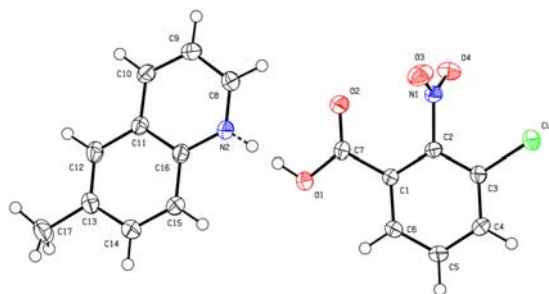
(IV)



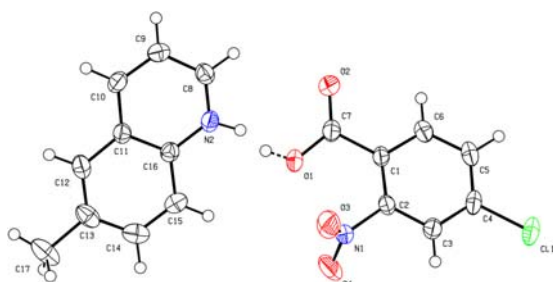
(VII)



(IX)



(X)



$O$  側と  $N$  側の占有率は、(III) 0.36(3):0.64(3), (IV) 0.45(3):0.55(3), (VII) 0.65(3):0.35(3), (IX) 0.60(3):0.40(3), (X) 0.49(4):0.51(4) と求められた。

(I), (V), (VI) では H 原子は  $N$  側に、(II), (VIII) では  $O$  側に見出された。キノリンおよびメチルキノリンクロロニトロ安息香酸系のいずれの系においても、酸と塩基の相対位置においてカルボニル  $C7=O2$  の方向が  $C15$  ではなく  $C8$  に向いている構造となる化合物のみに、H 原子の無秩序化が見出された。

- 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) 後藤、石田 第2回分子科学討論会 2008, 福岡.
- 5) K. Gotoh & H. Ishida, *Acta Cryst. C* **65**, o534-o538 (2009).