

2-ピロリドン-クロラニル酸錯体の構造と物性

(京大院理¹, JASRI/SPring-8²)森川翔太¹, 池田龍一¹, 山田鉄兵¹, 北川 宏¹, 杉本邦久²,
藤原明比古²

【序論】

プロトンドナーであるクロラニル酸は、種々のプロトンアクセプターと水素結合により多様な結晶を形成し、強誘電性やプロトン移動など興味深い物性を発現することが知られている。我々はアクセプター分子として2-ピロリドンに着目した。2-ピロリドンは分子内にプロトンドナーおよびアクセプター部位を有し、複雑な水素結合ネットワークが構築可能であると考えられる。また、2-ピロリドンは、安定な共役 π 電子骨格とは異なり共役 π 電子系を持たない五員環を有するため、骨格に柔軟性を持たせることが可能になる。

今回我々は、2-ピロリドンをプロトンアクセプターとして、クロラニル酸との結晶(図1)を合成し、単結晶 X 線構造解析、DSC、³⁵Cl NQR および ¹H NMR 測定により、新たに見出した構造相転移の解明を試みた。

【実験】

2-ピロリドン-クロラニル酸の錯体はクロラニル酸と2-ピロリドンを蒸留したアセトニトリルに溶解し、ゆっくりと温度を下げていくことにより作製した。得られた結晶は元素分析および熱重量分析等で同定を行い、単結晶 X 線回折法により構造を決定した。合成したクロラニル酸錯体の物性を調べるために示唆熱分析(DSC)、温度可変粉末 X 線回折、¹H 核磁気共鳴(NMR)スペクトルおよび³⁵Cl 核四極子共鳴(NQR)スペクトルの測定を行った。

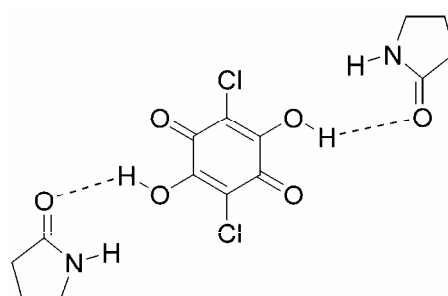
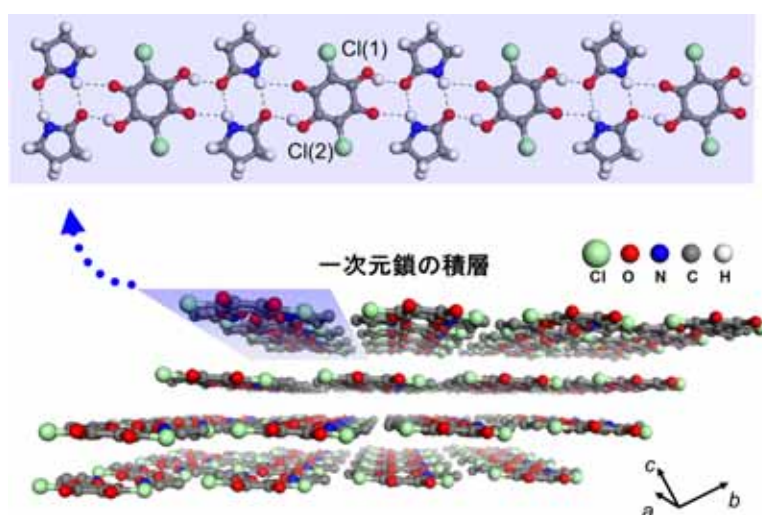


図1 2-ピロリドン-クロラニル酸錯体

図2 2-ピロリドン-クロラニル酸錯体の結晶構造,
上: 水素結合一次元鎖, 下: 結晶構造

【結果と考察】

単結晶 X 線構造解析から、クロラニル酸部位には結晶学的に非等価な2種類の塩素原子を有し、クロラニル酸と2-ピロリドンは水素結合により一次元鎖を形成し、それが $\pi-\pi$ 相互作用によりスタックした結晶構造を形成していることが明らかとなった(図2)。図3に ^{35}Cl NQR スペクトルの温度依存を示す。室温では同一分子内の非等価な塩素原子に帰属される2本の共鳴線が観測されたが、約 198 K から強度が減少し、新たに幅広い複数のピークが出現した(図4)。この温度の高温側でスピン格子緩和時間 T_1 の減少が観測されたこと(図5)および幅広いピークの出現から、この相転移は「不整合相」への転移である可能性が示唆された。更に温度を下げると、180 K 付近で初期構造の塩素核に由来するピークと 198 K で出現した幅広いピークが消失した。その後 80 K において共鳴線はこれまでとは異なる2本の共鳴線が新たに観測され、低温においても非等価な塩素が存在することが明らかとなった(図4)。この相から(図4の III 相)温度を上げると低周波数側のピークは 180 K で完全に消失し、室温では単一のピークが観測された。同相の結晶構造解析からも全ての塩素原子は結晶学気等価となり当初の室温相とは異なる相が得られていることがわかった。

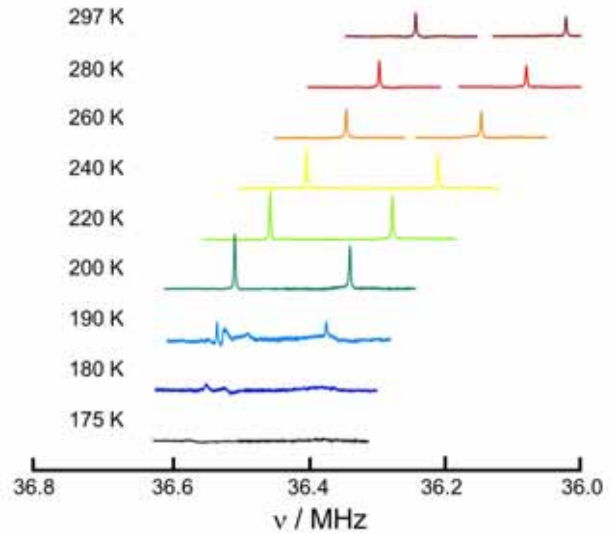


図3 2-ピロリドン - クロラニル酸錯体の ^{35}Cl NQR スペクトル

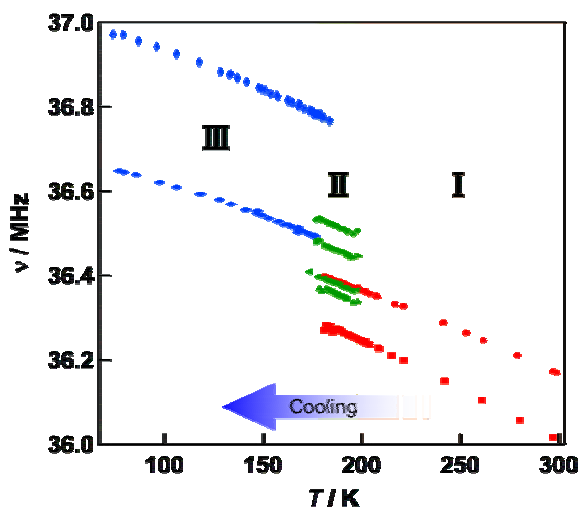


図4 2-ピロリドン - クロラニル酸錯体の ^{35}Cl NQR 共鳴周波数の温度依存 (降温)

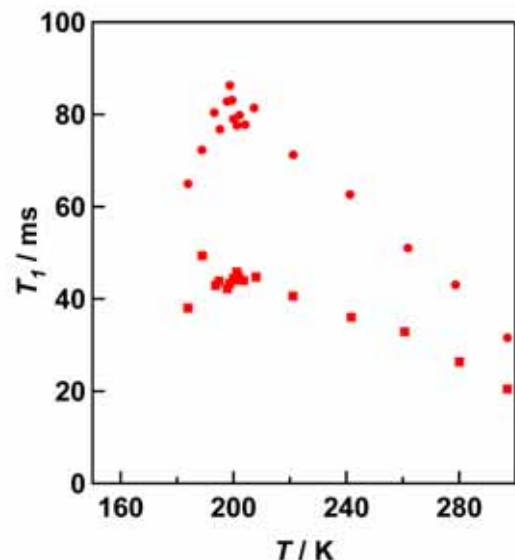


図5 2-ピロリドン - クロラニル酸錯体の ^{35}Cl NQR の縦緩和時間 T_1 の温度依存