

水素結合型ストラップ構造を有する 2-ピロリドン-クロラニル酸錯体の構造相転移

¹京大院理, ²JASRI/SPring-8

○堂ノ下将希¹, 林幹大¹, 池田龍一¹, 河口彰吾², 杉本邦久², 北川宏¹

Structural phase transitions in a [2-pyrrolidone]-[chloranilic acid] molecular complex with hydrogen-bond straps

○Masaki Donoshita¹, Mikihiro Hayashi¹, Ryuichi Ikeda¹, Shogo Kawaguchi², Kunihisa Sugimoto², Hiroshi Kitagawa¹

¹ Department of Chemistry, Kyoto University, Japan

² Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Japan

【Abstract】

2-Pyrrolidone and chloranilic acid molecules, being proton acceptor (A) and donor (D), respectively, form a 2:1 molecular complex (PyCA). The crystal structure of PyCA consists of hydrogen-bonded straps with an alternating A-A-D component stabilized by interstrap π - π overlapping. Because of this weak interaction, PyCA shows unique structural phase transitions with temperature change. In this study, we clarified crystal structures of PyCA in low temperature phases, and investigated its phase transition behavior by using variable temperature measurements of ³⁵Cl NQR and X-ray diffraction and DFT calculation.

【序】分子性結晶は、分子間相互作用の僅かな変化によりその物性を大きく変えるため、構造相転移に関する研究が盛んである。我々は、プロトンアクセプター (A) である 2-ピロリドンとプロトンドナー (D) であるクロラニル酸の、2:1 の組成比を有する分子錯体 (PyCA) に着目し、その構造相転移挙動を調査してきた。PyCA の結晶構造は、D-A 間の水素結合が一次元に連なったストラップ構造を有し、ストラップ間に介在する π - π 相互作用が、その構造安定化に寄与している (Fig. 1)。室温において、PyCA はストラップ間の相互作用の異なる多形を有し、降温—昇温過程を経て準安定相である RT_a 相から安定相である RT_b 相へと不可逆に相転移する。我々は、PyCA の温度可変 ³⁵Cl-NQR 測定を利用し、その相転移挙動が低温域で中間構造を経る逐次相転移である事を明らかにした (Fig. 2)。本発表では、同一サンプルを用いた温度可変 ³⁵Cl-NQR、温度可変 X 線回折測定、及び DFT 計算を行い、低温域での構造の同定及び相転移挙動の解明を試みた。

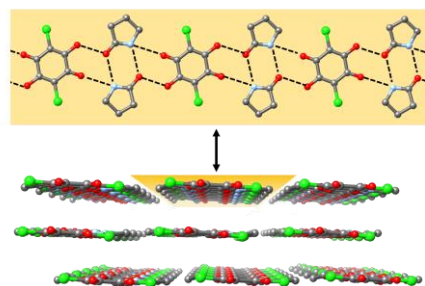


Fig. 1. 1D hydrogen-bond strap (upper) and crystal structure (down) of PyCA

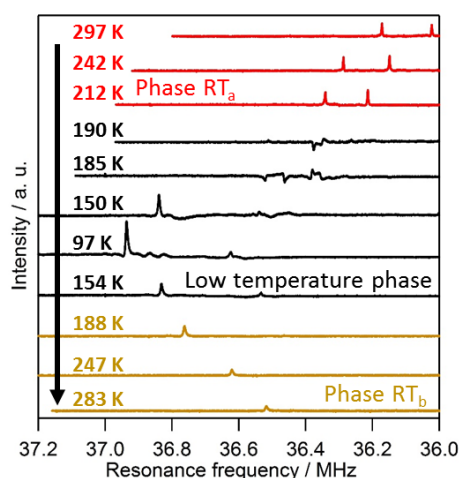


Fig. 2. Temperature dependence of ³⁵Cl-NQR freq.

【実験結果と考察】 PyCA の準安定相 (RT_a相) は、2-ピロリドン(Py)とクロラニル酸(CA)を熱したアセトニトリルに溶解した後、徐冷して得た。RT_a相の試料を用いた温度可変粉末 X 線回折測定の結果から、160 K 付近で新たな回折線が生じ、100 K では RT_a相、RT_b相いずれとも異なる回折パターンへの変化が確認された(Fig.3)。100 K まで徐冷した RT_a相の単結晶試料を用いた X 線回折実験の結果から、100 K では結晶内に 2 種類の新たな構造 (LT_a相、LT_b相) を有するドメインの形成が示唆された。100 K における X 線粉末回折パターンと、LT_a 及び LT_b 相の回折パターンのシミュレーションの重ね合わせは良い一致を示したため、LT_a 及び LT_b 相は PyCA の低温相の結晶構造と考えられる。RT_a相と低温相の結晶構造の比較から、RT_a相から LT_a相への転移は Py 分子の炭素鎖に関するオーダー - ディスオーダー転移、RT_a相から LT_b相への転移は水素結合ストラップのスリップを伴う構造相転移と示唆される。ストラップ間の相互作用に着目すると、RT_a相ではストラップが CA 二分子間の相互作用によりダイマー構造を形成している。一方、La 相ではストラップは CA-CA に加え CA-Py 分子間の相互作用により安定化し、LT_b相ではストラップは CA-CA 間相互作用により一様に積層していることが明らかとなった(Fig.4)。CA-CA 間相互作用が与える CA 分子の電子状態変化を考察するために DFT 計算を行ったところ、水酸基の酸素原子上で電荷分布に変化(モノマー-0.531 ダイマー-0.578,-0.571)が見られた。この結果は、二量化に伴う CA 分子のプロトンドナー性変化を示唆しており、構造相転移とストラップ内 D-A 水素結合変化との相関が期待される。また、PyCA の塩素核に着目した温度可変 ³⁵Cl-NQR 測定の結果は、X 線回折測定の結果から示される相転移挙動と概ね良い一致を示したが、100K 付近では 1 種類の塩素核の共鳴線のみが見られた。低温で見られた構造は非等価な塩素核の数から LT_b相と示唆され、LT_a相は微量なために検出できなかったものと考えられる。当日は、先行研究との比較も踏まえ PyCA の相転移挙動について詳細に議論する。

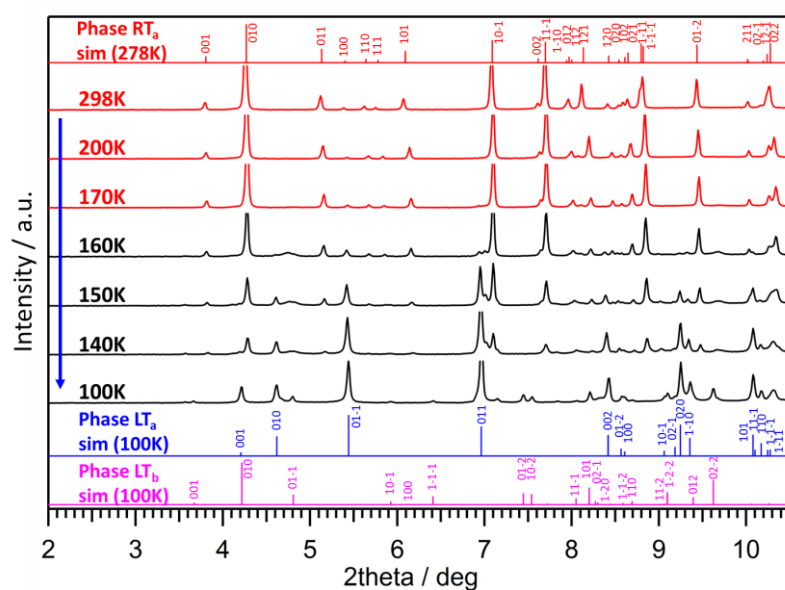


Fig. 3. Temperature dependence of PXRD patterns

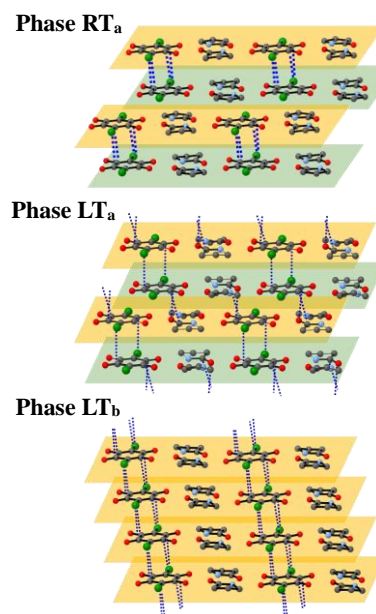


Fig. 4. Interstrap interaction observed in Phase Ra, La and Lb (dashed lines are π - π interactions.)