

二重水素結合鎖の大規模再配列に起因する 2-ピロリドン-クロラニル酸錯体の相転移挙動

¹京大院理, ²JASRI/SPring-8, ³筑波大数理物質

○堂ノ下将希¹, 林幹大¹, 池田龍一¹, 吉田幸大¹, 河口彰吾²,
杉本邦久², 山村泰久³, 齋藤一弥³, 北川宏¹

Phase Transition Behavior of a [2-Pyrrolidone]-[Chloranilic Acid] Molecular Complex with Drastic Rearrangements of Double Hydrogen-Bonded Chains

○Masaki Donoshita¹, Mikihiro Hayashi¹, Ryuichi Ikeda¹, Yukihiro Yoshida¹, Shogo Kawaguchi²,
Kunihisa Sugimoto², Yasuhisa Yamamura³, Kazuya Saito³, Hiroshi Kitagawa¹

¹*Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Japan*

²*Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Japan*

³*Department of Chemistry, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Japan*

【Abstract】 We investigated the structural phase transition behavior of a hydrogen-bonded co-crystal composed of 2-pyrrolidone (2-Py) and chloranilic acid (CA) molecules in a 2:1 molar ratio (**1**). 2-Py and CA work as proton acceptor and donor, respectively, so that crystal structure of **1** consists of hydrogen-bonded tapes with an alternating arrangement of a 2-Py dimer and a CA molecule (Fig. 1a). Using variable-temperature X-ray diffraction measurements, we found two phase transition pathways; one is a reversible transition between **High-A** and **Low-A** and the other is an irreversible transition from **High-A** to **High-B** via **Low-B**. The change in out-of-plane molecular motion of 2-Py is a main factor of the reversible transition. On the other hand, the change in the motion of 2-Py as well as the switching of intertape interactions through Cl $\cdots\pi$ and π - π contacts is an important factor of the irreversible transition.

【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が大きく変化しうるため、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である2-ピロリドン(2-Py)とプロトンドナーであるクロラニル酸(CA)が2:1の組成比で構成された分子性錯体(**1**)に着目し、その構造相転移挙動を調査してきた[1]。**1**の結晶は、多重水素結合より形成した2-PyとCAの一次元テープ(Fig. 1a)が平行に並んだシート構造(Fig. 1b)を有する。室温では、積層方向のテープ間相互作用の違いにより2種類の結晶多形(準安定相 **High-A** 相と安定相 **High-B** 相)が存在する。**High-A** では、CA分子間のCl $\cdots\pi$ 相互作用によりシートがダイマーを形成する一方、**High-B** では、2-Py分子間の π $\cdots\pi$ 相互作用によりシートは一様に積層している(Fig. 2b,d)。さらに、**High-A** を用いた温度可変X線回折測定から、低温で2種類の結晶構造(**Low-A** 相、**Low-B** 相)が存在することを見出している。本研究では、粉末X線回折測定(PXRD)、単結晶X線回折測定(SCXRD)、

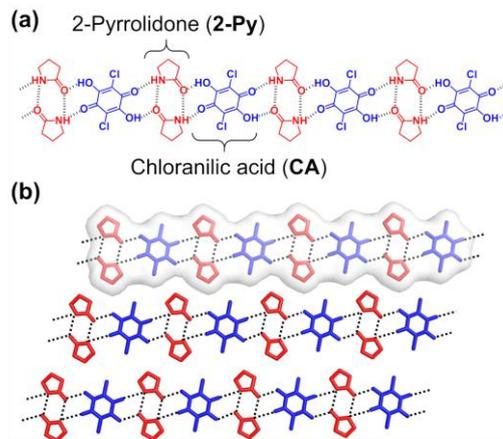


Fig. 1. (a) 1D hydrogen-bonded tape and (b) 2D assembly of **1**.

示差走査熱量測定(DSC)を行い、各相転移の発現機構ならびに各相の熱力学的安定性について検討した[2]。

【実験結果と考察】1の準安定相(High-A)は、2-PyとCAを熱アセトニトリルに溶解した後、冷却して得た。High-Aの単結晶試料を用いて温度可変SCXRD測定を行った結果、High-A → Low-B → High-Bの逐次転移とHigh-A ↔ Low-Aの互変転移の2種類の単結晶-単結晶相転移が観測された(Fig. 2)。High-A → Low-B転移では、シートダイマーが約7 Å平行移動することにより、積層様式が交互積層から分離積層に変化する(Fig. 2b,c)。この際、

High-Aでダイマー内のみ存在したCA分子間のCl⋯π相互作用が結晶全体に広がることで安定化に寄与し、転移が誘起されると考えられる。分子振動に着目すると、High-Aで見られた2-Pyの面外振動が転移に伴い凍結し、対応する炭素原子の等価等方性原子変位パラメーター U_{eq} の急激な減少が観測された。面外振動する2-Py分子はHigh-Aでは隣接ダイマーの空孔に位置しており、これが運動の凍結と共に空孔から外れることがこの転移の引き金となることを見出した。続くLow-B → High-B転移では、各シートが約2 Å一様に平行移動する(Fig. 2c,d)。この際、シート間の支配的な相互作用がCA分子間Cl⋯πから2-Py分子間π⋯πへと組み変わることが転移の主要因であると考えられる。得られたHigh-B単結晶は100 Kまで転移を示さない。High-Bにおける100 Kでの密度(1.64 g cm⁻³)はLow-B(1.59 g cm⁻³)より高く、High-Bが高い凝集エネルギーを有する熱力学的安定相であることが明らかになった。一方、High-A ↔ Low-A転移では、逐次転移で見られたシートの大規模な平行移動は見られない(Fig. 2a,b)。High-Aで見られた2-Pyの面外振動がLow-Aでは凍結することから、この分子運動の凍結が互変転移の主要因であると考えられる。

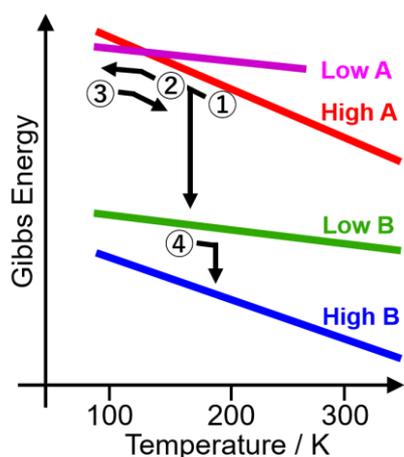


Fig. 3. Proposed Gibbs energy diagram of 1 versus temperature.

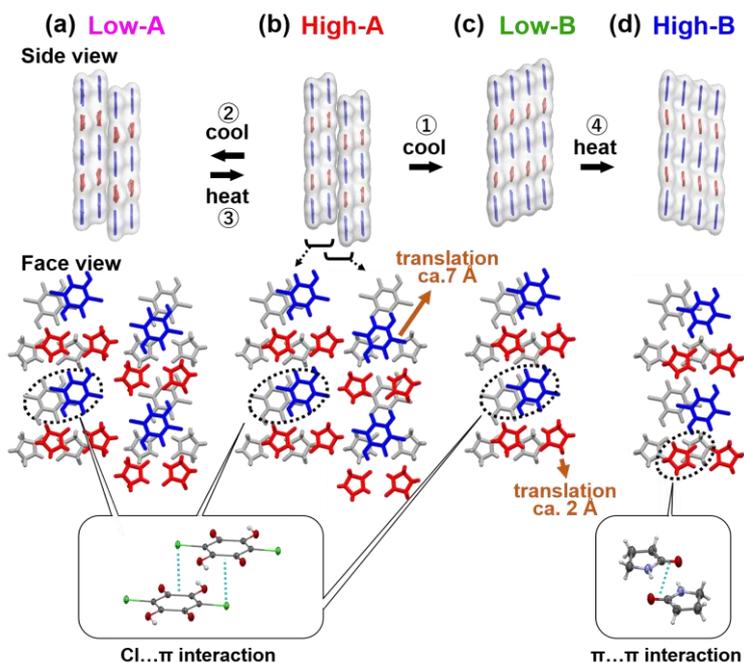


Fig. 2. Side view (top) and face view (bottom) of stacked tapes of (a) Low-A, (b) High-A, (c) Low-B, and (d) High-B.

転移挙動の全容を検討するため、多結晶試料を用いたPXRD測定を行った結果、逐次転移と互変転移の共存が観測された。降温過程ではHigh-A → Low-B転移が170 Kから、High-A → Low-A転移が130 Kで観測された。続く昇温過程では、Low-A → High-A転移が140 Kで、Low-B → High-B転移が190 Kから観測された。以上のことから、Fig. 3に示す定性的なエネルギーダイアグラムが示唆される。当日は、先行研究との比較も踏まえ、1の相挙動について詳細に議論する。

【参考文献】[1] 堂ノ下他、第11回分子科学討論会、4P037 (2017).
[2] M. Donoshita *et al.*, *Chem. Commun.*, in press (DOI: 10.1039/C8CC04376K).