

【序】

水素結合中水素の動的挙動は固体における様々な物性に関与することが明らかにされており、理論的な実証と共に実験による検出が種々の方法で試みられている。我々はこれまでに、カルボン酸二量体における二分子間の水素移動、クロラニル酸ジアジン(1:2)塩における三分子間の水素移動について、 ^1H NMR および ^{35}Cl NQR 測定によって明らかにしてきた。特に NQR が分子構造の変化に敏感であることから、より鋭敏に水素運動を検出できることを初めて明らかに示した。本研究で用いたクロラニル酸モルホリン(1:1)塩は結晶中でクロラニル酸間の水素結合が一次元ネットワークを形成している(Fig.1)ほか、クロラニル酸モルホリン間でも複雑な水素結合を形成している(Fig.2)ことが報告されている。これまでこの結晶中における水素運動を明らかにするために、 ^1H NMR、 ^{35}Cl NQR 測定を行った。 ^1H NMR は長い緩和時間を示すため、常磁性不純物の影響に隠れて水素運動を検出することができなかった。これに対し ^{35}Cl NQR 測定では分子間の相互作用によると考えられる共鳴周波数の特異な温度依存を示し、その結果から水素結合中水素が分子間で動的に存在していることが予想された。

本研究ではさらに水素運動を明らかにするために、水素結合中水素を重水素化した結晶を作り ^{35}Cl NQR 測定を行ったところ水素化物の共鳴周波数とくらべ大きな変化が見られた。

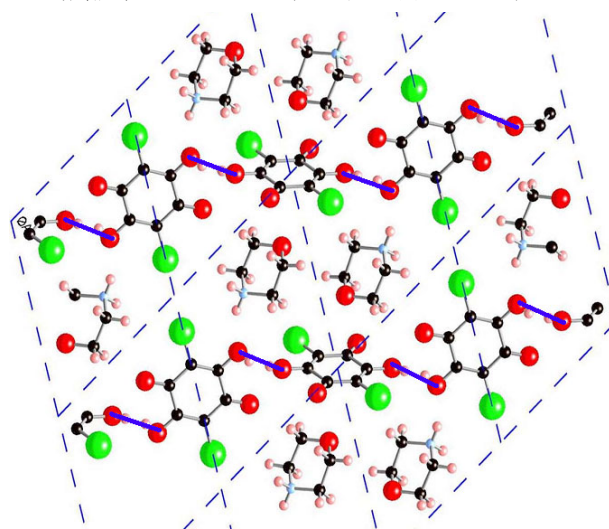


Fig.1 クロラニル酸モルホリン(1:1)塩結晶構造

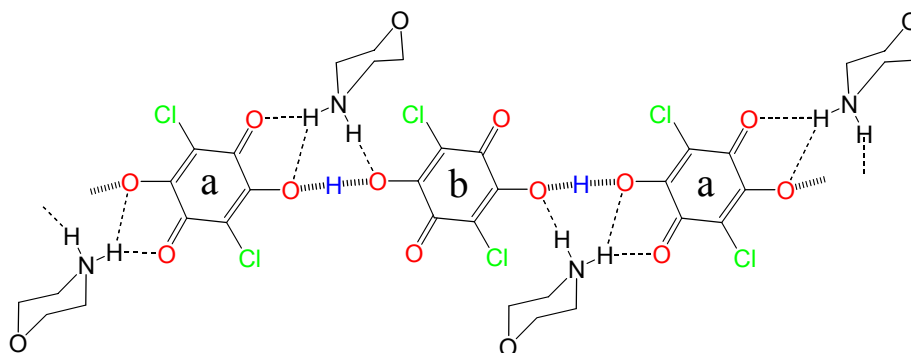


Fig.2 クロラニル酸モルホリン(1:1)塩の水素結合模式図

【実験】

クロラニル酸をアセトニトリルと水 (4:1) の混合溶媒に溶かし、それにモルホリンを等モル加えた後、溶媒を蒸発させて結晶を析出させた。その後同じ混合溶媒を用いて再結晶を行い測定に用いた。重水素化はアセトニトリルと重水を (4:1) で混合させた溶媒を用い、3回の再結晶によって重水素置換された試料を得た。

【結果・考察】

クロラニル酸モルホリン(1:1)塩の水素化物・重水素化物 ^{35}Cl NQR 共鳴周波数の温度依存を Fig.3 に示す。クロラニル酸モルホリン(1:1)塩中の隣接するクロラニル酸分子 **a,b** はモルホリンとの水素結合に違いがあり非等価で、それぞれに対応した二本の共鳴線が水素化物・重水素化物共に観測された。しかしそれぞれの温度依存は大きく異なり顕著な同位体効果が見られた。水素化物について注目すると共鳴周波数が低温部と高温部で異なる温度依存を示していることがわかった。Table 1 に示した異なる価数のクロラニル酸と

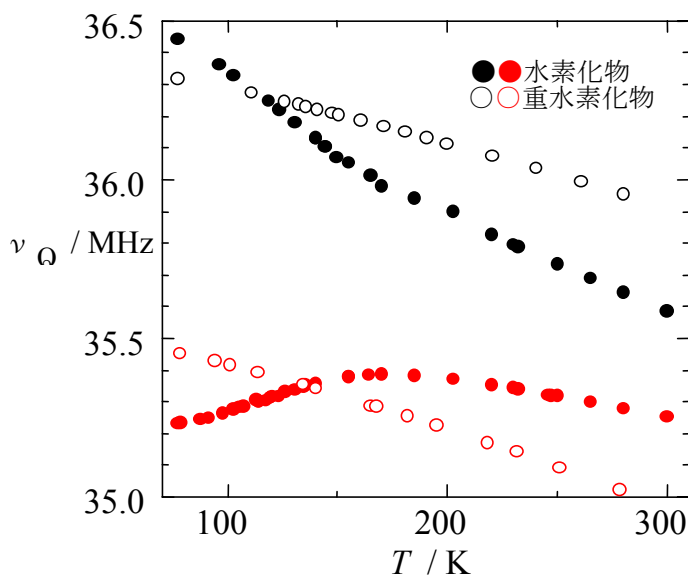


Fig.3 クロラニル酸モルホリン(1:1)塩 ^{35}Cl NQR 共鳴周波数の温度依存

その塩の共鳴周波数と比較すると、77 K での共鳴周波数は低周波側がクロラニル酸-2 価の塩に近く、高周波数側はバルクの 0 価に近いことから、隣接クロラニル酸は価数が異なると考えられる。しかしながら温度が上昇するにつれて両方の共鳴周波数は中間のクロラニル酸-1 価の共鳴周波数に近づいていく。また測定温度領域で共鳴周波数は連続的に変化しており、かつ両方の平均値を取るとクロラニル酸-1 価の塩に近くなる。以上のことから共鳴周波数にみられるクロラニル酸価数の変化は連続的な変化であることから構造相転移によるものとは考えにくく、クロラニル酸の価数に大きな影響を与えうる水素結合中水素の移動が関与している可能性が考えられる。両方の共鳴線が対称的に変化したことから考えて、2 種類のクロラニル酸間の水素結合が共同的挙動を示していることが示唆される。

水素化物に対し重水素化物の共鳴周波数の温度依存は測定温度領域で単一の Bayer 型の変化を示しておりクロラニル酸価数の変化は水素化物より小さいと考えられる。さらに水素化物の共鳴周波数と比較すると、低温では水素化物より非等価性が小さいと思われる。これは Ubbelohde 効果によりモルホリンとの水素結合が重水素化したために弱まることによると予想される。高温ではこの関係は逆転しており水素化物に比べより非等価になっているように見られる。

Table 1 クロラニル酸塩の価数と ^{35}Cl NQR 共鳴周波数 ν_Q

クロラニル酸塩	価数	ν_Q (77K)	ν_Q (r.t.)
クロラニル酸	0	37.154 MHz	36.818MHz
クロラニル酸ナトリウム	-2	35.196 MHz(平均値)	
クロラニル酸 1,3-ジアジニウム(1:2)	-1*	36.0 MHz	35.7 MHz

*クロラニル酸 1,3-ジアジニウム(1:2)の価数は予想値