

2P119 ベタインオキソ酸 (HXO_4 , $\text{X} = \text{Cl, I, Re}$) 塩一水和物の相転移と分子運動の研究

(阪大院理¹・阪大博物館²) ○前沢秀俊¹, 宮久保圭祐¹, 上田貴洋^{1,2}, 江口太郎^{1,2}

[序]

ベタイン ($\text{Me}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$) は両性イオンの性質をもつ有機化合物である。この物質はさまざまな無機塩や無機酸とともに結晶化して新規の物質を形成することがよく知られており、多数の研究がこれまで行われてきた。過塩素酸ベタイン一水和物は一例で、この化合物は 180 K 付近で相転移を示す¹。単結晶 X 線構造解析の結果²から、水分子がベタインと水素結合を形成していることが知られており、振動スペクトルの研究¹からその水素結合が相転移に大きな役割を果たしている可能性が指摘されている。

また過塩素酸アニオンと類似した構造・電荷をもつ対イオンとして、過ヨウ素酸アニオンと過レニウム酸アニオンがある。ともにベタインと一水和物を形成し、過レニウム酸塩は 274 K で相転移することが報告されているが、その詳細は明らかになっていない。一方、過ヨウ素酸塩では相転移は確認されていない。本研究ではこれら 3 つの類似組成結晶の相転移挙動の違いが何に由来するのかを解明するために、構造がよくわかっていない過レニウム酸塩と過ヨウ素酸塩について X 線回折を行い構造の違いを検討し、NMR によりプロトンの運動状態を調べた。また相転移の報告されている過塩素酸塩、過レニウム酸塩について示差熱分析 (DTA) を行った。

[実験]

ベタインと対応するオキソ酸を 1 : 1 の物質質量で混合した水溶液を室温でゆっくりと濃縮し、析出した結晶を分離した。得られた結晶について元素分析を行い、一水和物の計算値と誤差範囲内で一致することを確認した。これらの結晶の ¹H のスピン-格子緩和時間 T_1 をパルス NMR により、共鳴周波数 30.4 MHz で液体窒素温度から室温まで測定した。測定試料は粉末にしたサンプルを外径 5 mm のガラスサンプル中に熱交換用の少量の He ガスとともに封じきって使用した。

[結果と考察]

Fig. 1 は粉末 X 線回折パターンである。単斜晶系で構造既知の過塩素酸塩のパターンは他の二つとはかなり異なっており、過塩素酸塩だけがかなり異なった結晶構造をとっていることを示している。

相転移が報告されている過塩素酸塩と過レニウム酸塩について DTA を行った。過塩素酸塩では報告されている 180 K ではなく 175, 207, 227 K に熱異常が現れた。また、過レニウム酸塩に関しては熱異常が現れなかった。

¹H の T_1 の温度変化を Fig. 2 に示す。3 試料とも非対称的で幅の広い極小を示した。3 試料

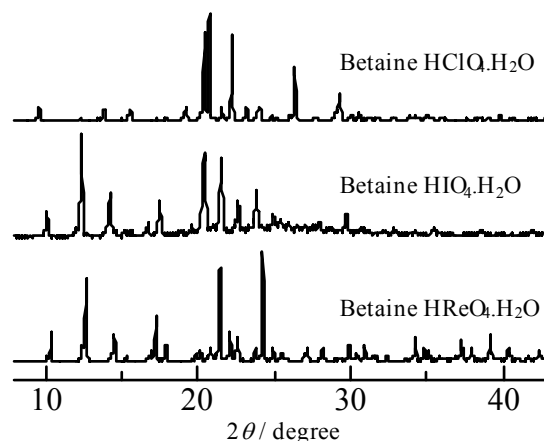


Figure 1. Powder X-ray diffraction pattern

の極小はいずれも二つのBPP型の緩和機構の重ね合わせにより再現できた。図中の実線は相転移の報告のない過ヨウ素酸塩に対するものである。この二つの緩和機構は、低温側からメチル基及びトリメチルアンモニウム基の再配向運動がそれぞれ励起されたものと考えられる。ここで、再配向の相関時間の温度依存性は $\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/RT)$ で記述できる。

これらの運動モードについてフィッティングから得られたパラメータを Table 1 に示す。メチル基の再配向運動の活性化エネルギーはほぼ同様の値であり、メチル基の再配向運動としても妥当な値である。また過塩素酸塩の緩和時間が他に比べ短い

が、それは緩和速度の結合定数の値が大きいことによく現れている。この双極子-双極子相互作用の増大は、粉末 X 線にも現れた構造の違いに由来するものと考えられる。

相転移が報告されている過塩素酸塩において相転移温度前後の¹Hの緩和時間に大きな変化は見られなかった。これらの相転移は結晶格子の大きな変化をもたらすようなものでないと考えられる。トリメチルアンモニウム基の運動状態が相転移前後で連続的な変化を示すことは、相転移に深くかかわっているのは水素結合系の方であるという報告を間接的に支持している。水分子や酸性水素の運動状態の変化は¹Hの緩和時間ではトリメチルアンモニウム基の運動の効果で隠されていて観測にかかっていない可能性がある。

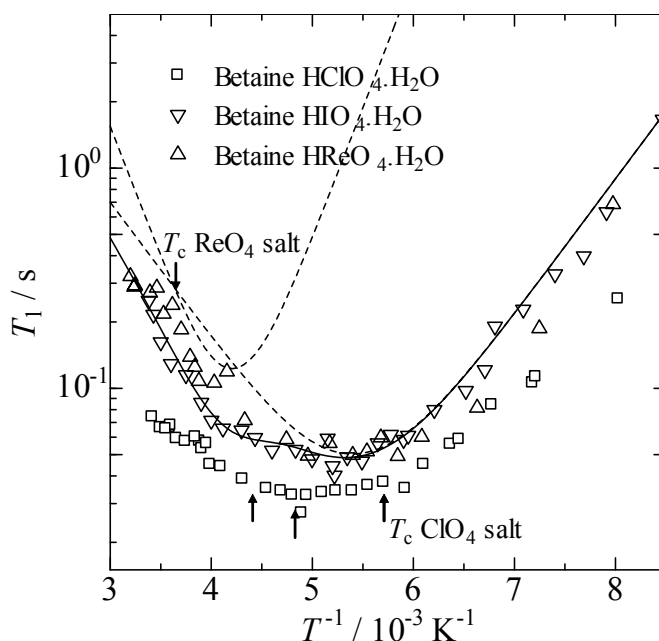


Figure 2. Temperature dependence of ¹H spin-lattice relaxation time

Table 1. Activation parameters in betaine complexes

Substance	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$		τ_0 / s	
	C_3	C_3'	C_3	C_3'
Betaine·HClO ₄ ·H ₂ O	10.5	12.1	2.4×10^{-12}	5.6×10^{-12}
Betaine·HIO ₄ ·H ₂ O	11.8	19.2	1.5×10^{-12}	1.7×10^{-13}
Betaine·HReO ₄ ·H ₂ O	13.3	14.0	2.4×10^{-13}	1.2×10^{-12}

^a C_3 and C_3' denote the reorientation of the methyl and the trimethylanmine groups, respectively.

[参考文献]

1. Yu. I. Yuzyuk, A. Almeida, F. Pinto, M. R. Chaves, J. A. Moreira, A. Klöpperpieper, *J. Phys. Condens. Matter*, **12**, 1497 (2000).
2. A. M. Beja, J. A. Paixao, M. R. Silva, L. A. da Veiga, *Z. Kristallogr. NCS*, **215**, 581 (2000).