

クロラニル酸-ジアジン錯体の分子間プロトン運動による誘電応答

(東大物性研¹、JST-CREST²、東邦大理³)

鈴木 秀明¹, ○森 初果^{1,2}, 山浦 淳一¹, 松田 真生¹, 田島 裕之¹, 持田 智行³

【序】水素結合は、生体内でも静電的な相互作用で水素結合ネットワークを形成するばかりでなく、プロトン移動による電荷やエネルギーの移動にも重要な役割を果たしている。また、分子性結晶においても、強、反強誘電体¹、プロトンガラス²、ソリトン³など、この水素結合の動的挙動は非常に興味深い。しかし、ほとんど対称的なO...H...O やN...H...N水素結合を対象としており、非対称なN...H...O結合は少ない。実際、電荷移動錯体などで、電子や格子の自由度と結合した動的な水素結合で機能性を探索する場合、異分子間でのN...H...O水素結合を研究することは重要である。本研究では、図 1(i)に示すように、³⁵Cl NQRや¹H NMRで、N...H...O分子間水素結合においてプロトン移動が示唆されているクロラニル酸-ジアジン錯体(CA)(DA)₂⁴において、誘電応答、赤外吸収、結晶構造を測定することにより、分子間プロトン運動を調べた。その結果、誘電応答が(CA)(1,2-DA)₂でのみ 120 Kで観測され、温度降下と共にNH...O からN...HOへと平衡が移動する過程での現象であることが明らかにされたので報告する。

【実験】(CA)(DA)₂ [DA = 1,2-DA, 1,3-DA, 1,4-DA]の黒色板状晶は拡散法で得た。誘電率は、インピーダンスアナライザ(Agilent Technologies4294A)を用い面間b軸方向で300-1.5 Kを、赤外吸収(Nihon bunko, FT/IR620, MICRO-20)は 300-30 Kの範囲で測定を行った。

【結果と考察】図 1(ii)に示すように、誘電応答が(CA)(1,2-DA)₂でのみ 120 Kで観測され、一方、(CA)(1,3-DA)₂ (CA)(1,4-DA)₂の値は小さく、(CA)(1,3-DA)₂では 220 Kの構造転移に伴い誘電率は減少した。この現象を明らかにするために赤外吸収を測定した。3200cm⁻¹のO-H伸縮振動は、CAではっきりと観測されるが、表 1 のpKaから明らかのように、DAの塩基性が1,4-,1,3-,1,2-DAと増加するにつれて、プロトンはCA側よりDA側に移り、吸収強度は減少する。図 2(ii)(a)に示すように、(CA)(1,2-DA)₂では室温で 3200cm⁻¹の吸収は見られ

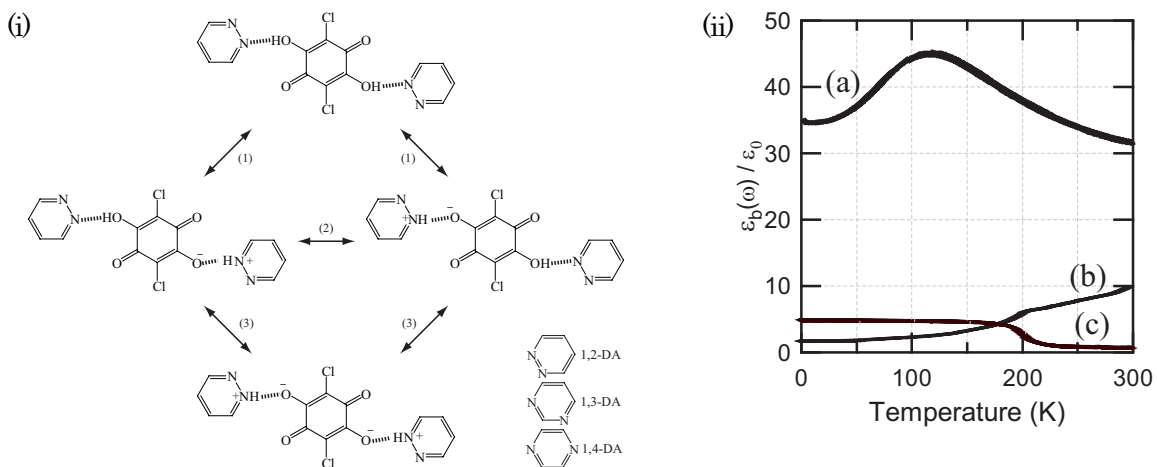


図 1. (i)クロラニル酸-ジアジン錯体のプロトン移動モードと(ii) (a)(1,2-CA)(DA)₂, (b) (1,3-CA)(DA)₂, (c) (1,4-CA)(DA)₂の誘電応答。

表 1 クロラニル酸-ジアジン錯体の室温における分子間水素結合

Hydrogen bonds and pKa	O...H (Å)	H...N (Å)	O...N (Å)	∠O...H...N (°)
(CA)(1,2-DA) ₂ O...H-N ^{6a} pKa = 2.3	1.32(5)	1.28(5)	2.582(3)	165(4)
(CA)(1,3-DA) ₂ O-H...N ^{6b} pKa = 1.3	1.07(4)	1.57(4)	2.615(2)	165(4)
(CA)(1,4-DA) ₂ O-H...N ^{6b} pKa = 0.7	1.06(5)	1.55(5)	2.590(4)	165(5)

ないが、115 K以下で増大する。O-Hの変角振動 1200cm^{-1} も温度降下と共に増大する。一方、N-Hに起因する 2400cm^{-1} のブロードな吸収は、300 Kではみられるが、温度降下と共に減少する。また、C=O伸縮振動は全温度領域で見られる。これにより、(CA)(1,2-DA)₂の水素結合の平衡は300 Kでの-NH...O- より90 K以下での -N...HO- 側に移動する。その過程で、図1(i)の平衡(2)による誘電応答が観測されると考えられる。この結果は、室温の構造解析の結果とも一致し、表1で示されるように、(CA)(1,2-DA)₂でのみ水素結合はO...H-NとN原子側で、(CA)(1,3-DA)₂、(CA)(1,4-DA)₂はO-H...NとO原子側に位置している。このように、すでにプロトンは移動しているために、大きな誘電応答が(CA)(1,3-DA)₂、(CA)(1,4-DA)₂では観測されない。

【結語】分子間非対称水素結合N...H...Oにおいて、プロトン運動に起因した120 Kでの誘電応答を(CA)(1,2-DA)₂で見出した。赤外吸収、構造解析より、この誘電応答は、水素結合の平衡が300 Kでの-NH...O-より90 K以下で-N...HO-側に移動する過程で観測されることが明らかとなった。このような非対称水素結合は、プロトン運動での機能性を開発するのに重要である。

【参考文献】

1. I. J. Sworakowski, *Ferroelectrics* 1992, 128, 295; S. Horiuchi, T. Hasegawa, and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2006**, 62, 442.
2. F. L. Howell, N. J. Pinto, and V. H. Schmidt, *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 13762.
3. I. Takasu, T. Sugawara, and T. Mochida, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 18495.
4. a) T. Nihei, S. Ishimaru, H. Ishida, H. Ishihara, and R. Ikeda, *Chem. Lett.* **2000**, 1346. b) R. Ikeda, S. Takahashi, T. Nihei, H. Ishihara, and H. Ishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2005**, 78, 1214. c) T. Nihei, S. Ishimaru, H. Ishida, H. Ishihara, and R. Ikeda, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 329, 1346.
5. M. M. Habeeb, H. A. Alwakil, A. El-Dissouky, and H. A. Dattah, *Polish J. Chem.*, **1995**, 69, 142.
6. a) H. Ishida and S. Kashino, *Acta Cryst. Sec.*, **1999**, C55, 1149. b) H. Ishida and S. Kashino, *Acta Cryst. Sec.*, **1999**, C55, 1714.

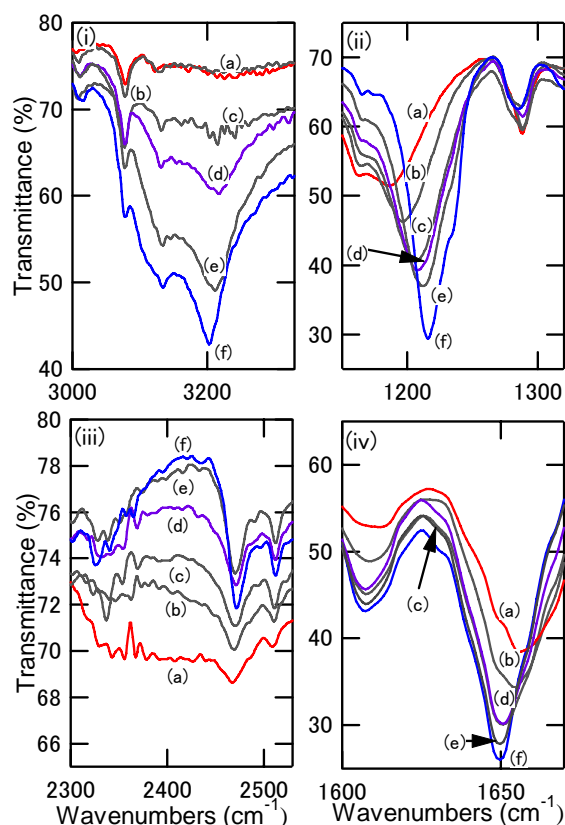


図2 (CA)(1,2-DA)₂の (a) 300 K, (b) 200 K, (c) 130 K, (d) 115 K, (e) 90 K, (f) 30 Kにおける赤外吸収スペクトル。