

平成21年 5月15日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19550018

研究課題名 (和文) X線精密電子密度解析と磁気共鳴法による水素結合系の評価

研究課題名 (英文) Hydrogen-bonding structures studied by electron density analysis, X-ray diffraction and magnetic resonance

研究代表者

石田 祐之 (ISHIDA HIROYUKI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：70193331

研究成果の概要：

結晶中における強い水素結合の静的構造と動的構造を明らかにする目的で、単結晶X線回折と核磁気共鳴(NMR)・核四極共鳴(NQR)の測定を行った。対象とした系は、短いN—H...O (あるいはN...H—O)型水素結合をもつと期待される、クロラニル酸—ピリジン類およびクロロニトロ安息香酸—ピリジン類である。主な成果は、①クロラニル酸—フェナジン1:1化合物における強誘電体相間の相転移とO...H...N水素結合との関係の解明 ②クロラニル酸—1,2-ジアジン1:2化合物におけるN...H...O水素結合系のポテンシャルエネルギーの解明 ③プロトン移動を伴う短いN...H...O水素結合を有するクロロニトロ安息香酸—キノリン及びクロロニトロ安息香酸—フタラジン化合物系の発見である。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：構造化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：結晶構造、分子構造、水素結合、X線構造解析、核四極共鳴

1. 研究開始当初の背景

分子内および分子間水素結合は分子および結晶の構造を決定する主な要因であり、その物性発現の鍵をにぎっている。また、生命現象に関わる反応系においては、水素結合 (特にN...O間水素結合) を通してのプロト

ン移動が重要な役割を担っていることも良く知られている。当該研究者は以前、水素結合系におけるプロトン移動について研究を行い、塩素や窒素の核四極共鳴(NQR)の緩和時間がこれらの運動を鋭敏に捉えることを見出した。しかし、分光学的方法では運動を捉

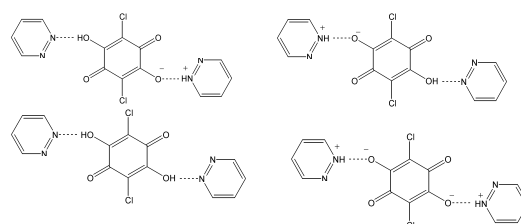
えることができても、どの場所で、どの範囲で運動が起きているかといった情報を得ることはできない。プロトンの位置を知るためには、中性子回折法がもっとも有力な手段であるが、試料として大きな結晶が必要なこと、また、回折実験を行う場所が限られていることなど、かなり制約がある。一方、近年、X線回折実験は CCD や IP の発達により、実験室系において非常に精度よく測定できることが可能となった。また、準備する試料も中性子回折実験に比べると、体積にして 1/1000 から 1/1000000 のもので十分である。電子密度の低い水素結合系に関しても、十分な密度分布を得ることは可能である。本研究はこのことを踏まえ、X線回折実験により結晶中の電子分布を精密に求め、いままで得られている水素結合系の動的情報と組み合わせることにより、より正確で詳細なプロトン移動の描像を得る目的で行うものである。

2. 研究の目的

本研究は水素結合系の電子密度分布を精密に求め、核磁気共鳴や核四極共鳴の測定より得られる水素結合系の動的情報と組み合わせることにより、より正確で詳細なプロトン移動の描像を得る目的で行う。19年度はクロラニル酸-ジアジンの系を重点的に取り上げ、単結晶 X線回折実験により精密結晶構造解析を行う。得られた結果を基に、以前行った磁気共鳴のデータを再解析し、これらの化合物における水素結合中のプロトンのポテンシャルエネルギー曲線とその温度依存性を求め、トンネル運動の効果を考慮しつつ、その動的挙動を定量的かつ詳細に明らかにする。次年度においては、一次元水素結合系に重点を移し、水素結合鎖におけるプロトン移動の協奏的振る舞いを明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 今までに ^1H NMR 及び ^{35}Cl NQRの測定で水素結合に関わるプロトンの運動が確認されている系、すなわち、クロラニル酸-ジアジン (ピリダジン、ピリミジン、ピラジン) 1:2 の系を重点的に調べる。クロラニル酸-ピリダジン 1:2 系では、水素結合中のプロトンの運動により以下の四つの状態を取るとして、NQR と NMR の結果が解析されている。



クロラニル酸-ピリミジンおよびクロラニル酸-ピラジン 1:2 化合物についても、同様のモデルで磁気共鳴の結果が解析されている。しかし、プロトンの位置は確定されておらず、さらに詳細な定量的解析はなされていない。そこで、これらの系について単結晶 X線精密構造解析を行い、水素原子の位置を特定し、その結果を基に磁気共鳴の結果を再解析する。実験には平成 18 年に理学部化学科内の研究室共同利用装置として購入した IP 型 X線回折装置 (低温吹き付け装置付) を用いる。

(2) クロラニル酸-フェナジン 1:1 系の実験。この系は室温付近で強誘電体となることから、材料および物性科学の分野においても非常に興味をもたれている。強誘電性発現はクロラニル酸とフェナジンが水素結合で交互に繋がった一次元鎖構造と、その水素結合の状態が鍵を握っていることが明らかにされている。当該研究者のグループも NQR の測定より水素結合中のプロトンが移動していることを示唆する結果を得ており、また、低温での構造相転移の挙動とその結晶構造に対する知見を得ている。これらの固相に対

して、精密な電子密度分布が得られれば強誘電性発現の機構を極めて正確に特定することができると思われる。

(3) クロラニル酸-フェナジン化合物と同様の一次元水素結合系をもつクロラニル酸-ピラジン 1:1 とクロラニル酸-キノクサリン 1:1、そして、クロラニル酸のみで一次元水素結合系を構成するクロラニル酸-モルフォリン 1:1 についての精密結晶構造解析と磁気共鳴実験を行う。これらの実験結果を基に一次元水素結合系で生じる協奏的なプロトン移動についての考察を行う。

(4) クロラニル酸以外の水素結合系としてクロロ安息香酸類-ピリジン類の系を取り上げ実験を行う。クロロ安息香酸類は他の安息香酸誘導体と較べると、アミンやピリジン類との分子間化合物（あるいは塩）の結晶性が非常に良く、また、ベンゼン環に結合している塩素原子は π 電子系の状態を探る鋭敏なプローブとして NQR 測定に使用できることより、当該研究の適切なモデル化合物となることがこれまでの実験より分かっている。単結晶調整については、当該研究者には単結晶育成のノウハウの蓄積があり、アミン類やカルボン酸類の pK_a や形・大きさ、双極子モーメント、分極性および結晶の骨格を成す O-H...O、N-H...O / O-H...N 型水素結合形成の強さを考慮して系統的に行っていく。

4. 研究成果

1) クロラニル酸-フェナジン 1:1 化合物の強誘電体相である相 II と相 IV について、単結晶 X 線構造解析を 170 K と 93 K で行い、両相が同じ空間群 $P2_1$ で記述できること、さらに、相 II では中性分子からなる分子性化合物であったのに対し、相 IV ではクロラニル酸よりプロトンがフェナジン側へ移動し、

イオン性分子からなるイオン性結晶になることを明らかにした。また、このプロトン移動を伴う中性-イオン性相転移は ^{35}Cl 核四極子共鳴および ^1H - ^{14}N 核四極子二重共鳴の温度変化の実験でも明らかにされ、プロトン移動に関する同位体効果も観測された。そして、クロラニル酸-フェナジン間の O...H...N 水素結合が強誘電性および固相転移に大きな影響を与えていることを明らかにした。クロラニル酸-フェナジン 1:1 系と同様の結晶構造をもつと予想される、クロラニル酸-キノクサリン 1:1 化合物の 95 K における結晶構造を X 線回折より求めた。これらの知見は欧文誌、Acta Cryst. および J. Phys.: Condens. Matter に発表した。

2) クロラニル酸-アミン化合物の水素結合系の構造を調べるためにアデニン、4, 4'-ビピペリジン、2-, 3-, 4-シアノピリジン、2-, 3-, 4-ヒドロキシピリジン、2-, 3-, 4-カルボキシピリジン、2-, 3-, 4-カルバモイルピリジンを取り上げ、その結晶構造を X 線回折より求めた。クロロ-ニトロ安息香酸-アミン系における N...H...O 水素結合の探索のため、2-クロロ-4-ニトロ安息香酸と 4, 4'-ビピリジン化合物の結晶構造を X 線回折より求めた。以上の結果は欧文誌、Acta Cryst. に発表した。

3) クロラニル酸-1, 2-ジアジン (1:2) および クロラニル酸-1, 4-ジアジン (1:2) 化合物について、単結晶 X 線回折と核四極共鳴の実験を行った。両化合物において水素結合中の水素原子は無秩序状態にあることを X 線結晶構造解析により明らかにした。また、その温度変化（測定温度範囲：110-260 K）より、クロラニル酸-1, 2-ジアジン (1:2) 化合物では O 原子側の水素原子の占有率が温度上昇とともに大きくなることを見出した。一方、クロラニル酸-1, 4-ジアジン (1:

2) 化合物においては水素原子の占有率は温度に対し殆んど変化しないことが分かった。クロラニル酸-1, 2-ジアジン(1 : 2)における水素移動は塩素 3 5 核四極共鳴の温度変化の実験からも確認され、共鳴周波数の温度変化についてO原子側とN原子側の水素原子のポテンシャルエネルギーの差に基づいて議論を行った。これらの結果は、欧文誌 Acta Cryst. および Phys. Chem. Chem. Phys. に発表した。

4) クロロニトロ安息香酸-ピリジン誘導体の系における短い N...H...O 水素結合とプロトン移動を行う系の探索を目的として約 40 種の化合物を合成し、その結晶構造を X 線回折実験にて明らかにした。その結果、クロロニトロ安息香酸-キノリン及びクロロニトロ安息香酸-フタラジン化合物の系に、N...H...O 水素結合の水素原子が無秩序状態にあるものを見出した。クロロニトロ安息香酸-キノリン系の結晶構造に関する知見は第 2 回分子科学討論会 2008 で発表し、現在、論文を作成中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

- 1) K. Gotoh, H. Nagoshi, and H. Ishida
Hydrogen-bonded structures of three isomeric 2-, 3- and 4-carbamoylpyridinium hydrogen chloranilates
Acta Cryst. **C65**, o273-o277 (2009). 査読有
- 2) J. Seliger, V. Žagar, K. Gotoh, H. Ishida, A. Konnai, D. Amino and Tetsuo Asaji
Hydrogen bonding in 1,2-diazine-chloranilic acid (2/1) studied by ¹⁴N nuclear quadrupole coupling tensor and multi-temperature X-ray diffraction
Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 2281-2286 (2009). 査読有
- 3) J. J. E. K. Harrison, Y. Tabuchi, H. Ishida and R. Kingsford-Adaboh
Crystal structure of three solvated

Aluminumisoflavones
Struct. Chem. **20**, 203-211 (2009). 査読有

- 4) K. Gotoh, H. Nagoshi, and H. Ishida
2-Carboxypyridinium hydrogen chloranilate
Acta Cryst. **E65**, o614 (2009). 査読有
- 5) K. Gotoh, T. Asaji and H. Ishida
Hydrogen bonding in 1,2-diazine--chloranilic acid (2/1) and 1,4-diazine--chloranilic acid (2/1) determined at 110 K
Acta Cryst. **C64**, o550-o553 (2008). 査読有
- 6) K. Gotoh and H. Ishida
1,2-Diazinium hydrogen chloranilate
Acta Cryst. **E64**, o2095 (2008). 査読有
- 7) K. Gotoh, H. Nagoshi and H. Ishida
Redetermination of pyridine-4-carbonitrile--chloranilic acid (1/1) at 180 K
Acta Cryst. **E64**, o1260 (2008). 査読有
- 8) K. Gotoh, T. Asaji and H. Ishida
Hydrogen bonding in two solid phases of phenazine--chloranilic acid (1/1) determined at 170 and 93 K
Acta Cryst. **C63**, o17-o20 (2007). 査読有
- 9) T. Asaji, J. Seliger, V. Žagar, M. Sekiguchi, J. Watanabe, K. Gotoh, H. Ishida, S. Vrtbik and J. Dolinšek
Phase transition and temperature dependent electronic state of an organic ferroelectric, phenazine-chloranilic acid (1:1)
J. Phys.: Condens. Matter, **19**, 226203(10pp.) (2007). 査読有
- 10) K. Gotoh, R. Ishikawa and H. Ishida
4, 4'-Bipiperidinium bis(hydrogen chloranilate)
Acta Cryst. **E63**, o4518 (2007). 査読有
- 11) K. Gotoh and H. Ishida
4, 4'-Bipyridyl--2-chloro-4-nitrobenzoic acid (1/2)
Acta Cryst. **E63**, o4500 (2007). 査読有
- 12) K. Gotoh, R. Ishikawa and H. Ishida
Bis(adenium) chloranilate dihydrate
Acta Cryst. **E63**, o4433 (2007). 査読有
- 13) K. Gotoh, H. Nagoshi and H. Ishida
Quinoxaline--chloranilic acid (1/1)
Acta Cryst. **E63**, o4295 (2007). 査読有

[学会発表] (計 4 件)

- 1) ¹⁴N 核四極結合定数から見た 1, 2-ジアジン-クロラニル酸 (2:1) 結晶中の水素結合状態

J. Seliger, V. Žagar, 後藤和馬, 石田祐之,
近内重紀子, 網野大輝, 浅地哲夫

2008年9月24日, 第2回分子科学討論会
福岡 (福岡国際会議場)

2) 短い水素結合を持つキノリン-クロロニ
トロ安息香酸系化合物の結晶構造

後藤和馬, 石田祐之

2008年9月24日, 第2回分子科学討論会
福岡 (福岡国際会議場)

3) 短い水素結合を持つクロラニル酸-アミ
ン化合物の結晶構造

後藤和馬, 戸田 大介, 名越 弘和, 浅地 哲
夫, 石田 祐之

2007年9月18日, 第一回分子科学討論会
(東北大学川内北キャンパス)

4) 短い水素結合を持つクロラニル酸-アミ
ン化合物の結晶構造

後藤和馬・戸田大介・名越弘和・浅地哲夫・
石田祐之

2007年11月10日, 日本化学会西日本大会
(岡山大学)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田 祐之 (ISHIDA HIROYUKI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号: 70193331

(2) 研究分担者

後藤 和馬 (GOTOH KAZUMA)

岡山大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号: 20385975