

## 固体 NMR によるアルキル尿素結晶の分子ダイナミクスの研究

(金沢大院自然<sup>1</sup>・金沢大理<sup>2</sup>・神戸大院自然<sup>3</sup>) 水口伝一朗<sup>1</sup>, 若林吾宇<sup>2</sup>, 鈴木陽<sup>1</sup>, 水野元博<sup>1</sup>, 遠藤一央<sup>1</sup>, 橋本真佐男<sup>3</sup>, 山村公明<sup>3</sup>

【序】アルキル尿素 ( $\text{H}_2\text{NCONHC}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $\text{C}_n\text{-U}$ ) 結晶の多くは相転移を起こすことが知られている[1]。このうちの  $\text{C}_4\text{-U}$  は,  $T_{c2} = 310.5 \text{ K}$  で低温相 (III 相) から中間相 (II 相) への転移し,  $T_{c1} = 346.2 \text{ K}$  で高温相 (I 相) へ転移する。  $\text{C}_8\text{-U}$  は  $T_{c1} = 353.2 \text{ K}$  で低温相 (II 相) から高温相 (I 相) へ転移する。  $\text{C}_4\text{-U}$  の III-II 相転移と  $\text{C}_8\text{-U}$  の II-I 相転移においては, 融解エントロピー ( $\text{C}_4\text{-U}$ :  $29.6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{C}_8\text{-U}$ :  $65.1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) の 1/2 以上という大きな転移エントロピー ( $\text{C}_4\text{-U}$ :  $20.4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{C}_8\text{-U}$ :  $33.4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) となり,  $\text{C}_4\text{-U}$  の II 相および  $\text{C}_8\text{-U}$  の I 相はエントロピーが極めて高い状態になっている。また,  $\text{C}_4\text{-U}$  と  $\text{C}_8\text{-U}$  の尿素部分は結晶中では N - H...O 水素結合で結びつき, 超分子を形成している。これらの相転移に伴い, 水素結合鎖中にある尿素分子は C=O 結合軸周りに回転し, 水素結合ネットワークは大きく変化する。この尿素分子の回転に伴い, 相転移後, アルキル基の配座変化を伴う大きなディスオーダーが生じる。  $\text{C}_4\text{-U}$  と  $\text{C}_8\text{-U}$  の大きな転移エントロピー変化は, このアルキル基のディスオーダーと密接に関係していると考えられる。そこで本研究では, 固体  $^{13}\text{C}$  および  $^2\text{H}$  NMR を用いて  $\text{C}_4\text{-U}$  と  $\text{C}_8\text{-U}$  の各相でのアルキル基の運動や尿素分子の N - H...O 水素結合ネットワークのダイナミクスを調べ, 相転移のメカニズムを考察した。

【実験】固体 NMR の測定は Chemagnetics CMX-300 分光器を用いた。  $^{13}\text{C}$ ,  $^2\text{H}$  の共鳴周波数はそれぞれ 75.1, 45.8 MHz で測定を行なった。固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルの測定は 7.5mm ローターを用い, 試料のマジック角回転 ( $\nu_r = 4 \text{ kHz}$ ) とプロトンディカップリングを併用して行なった。  $^2\text{H}$  NMR の測定では  $\text{C}_4\text{-U}$  を重水-重エタノールの溶液で,  $\text{C}_8\text{-U}$  は重エタノールで再結晶して尿素部分の水素を重水素化した試料を用いた。

【結果】図 1 に  $\text{C}_4\text{-U}$  における各相での固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを示す。アルキル基の内部の炭素の III 相から II 相, I 相への変化より, アルキル基の内部は III 相では運動が凍結しているが, III-II 相転移によって運動が励起されると予想できる。これに対し, アルキル基の末端のメチル基のスペクトルは III 相で既にシャープなピークを示しており, メチル基の速い回転が III 相から起きていることがわかる。

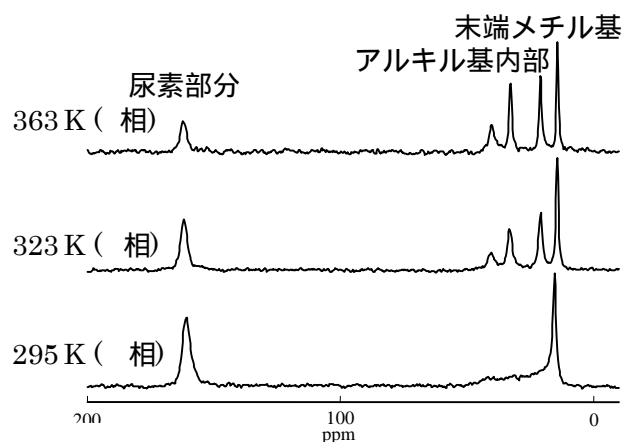


図 1  $\text{C}_4\text{-U}$  における固体高分解能  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル

図2にC<sub>4</sub>-Uの尿素部分の炭素の<sup>13</sup>C NMR T<sub>1</sub>の温度変化を示す。T<sub>1</sub>はIII相では約200 sの非常に長い値を示したが、III-II相転移に伴って急激に減少し、II相では温度が上がるにつれて指数関数的に減少していった。III-II相転移で尿素部分がC=O軸周りに回転することから、II相では尿素部分のC=O軸周りの回転運動が生じていると予想される。

図3に、尿素部分の水素を重水素化した試料においてIII相(303 K)とII相の高温側(343 K)で測定された<sup>2</sup>H NMR QCPMG (Quadrupolar Carr-Purcell-Meiboom-Gill) スペクトルを示す。QCPMG スペクトルのピークの半値幅はIII相では0.46 kHzであったが、II相の高温側では0.58 kHzに増大している。この結果は、II相の高温側では尿素部分に10<sup>2</sup>~10<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>の遅い運動が起こっていることを示唆している。

図4に<sup>2</sup>H NMRのT<sub>1</sub>の温度変化を示す。III相では100 s以上の長いT<sub>1</sub>を示したが、III-II相転移に伴いT<sub>1</sub>は急激に減少した。I相II相ではT<sub>1</sub>は温度が高くなるにつれて増加しており、III-II相転移に伴う尿素部分の回転によって水素結合が弱まり、水素部分が動き易くなったと考えられる。II相のT<sub>1</sub>の温度変化は速い運動(破線)とQCPMG スペクトルにも見られた遅い運動(一点鎖線)の2つの寄与で説明できる。フィッティングにより、速い運動および遅い運動の活性化エネルギーはそれぞれ23,15 kJ/molと見積もられた。遅い運動は、その活性化エネルギーが尿素部分の<sup>13</sup>C NMRのT<sub>1</sub>から得られた結果とよく一致していることから、尿素部分のC=O軸周りの回転運動、速い運動は水素の局所的な運動と考えられる。I相のT<sub>1</sub>は指数関数的に増大し、T<sub>1</sub>の温度変化の傾きから活性化エネルギーを見積もると20 kJ/molと、アルキル基の<sup>13</sup>C NMRのT<sub>1</sub>から得られた結果と良く一致しており、I相ではブチル尿素分子全体の運動が励起されていると予想される。

これらの尿素部分およびアルキル基の運動性をC<sub>8</sub>-Uについても考察した。

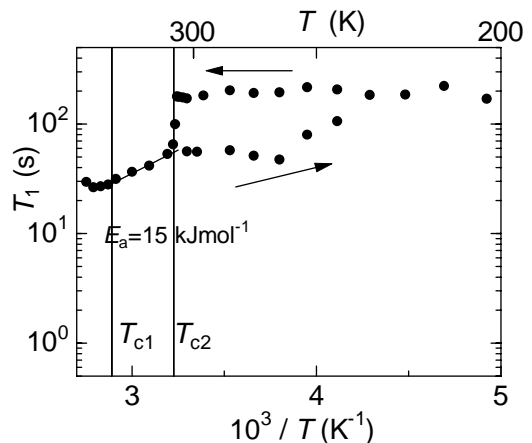


図2 C<sub>4</sub>-Uにおける尿素部分の<sup>13</sup>C NMRのT<sub>1</sub>の温度変化

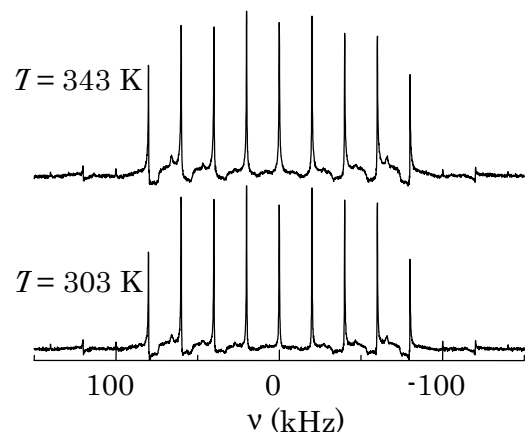


図3 C<sub>4</sub>-UのIII相とII相における<sup>2</sup>H NMR QCPMG スペクトル

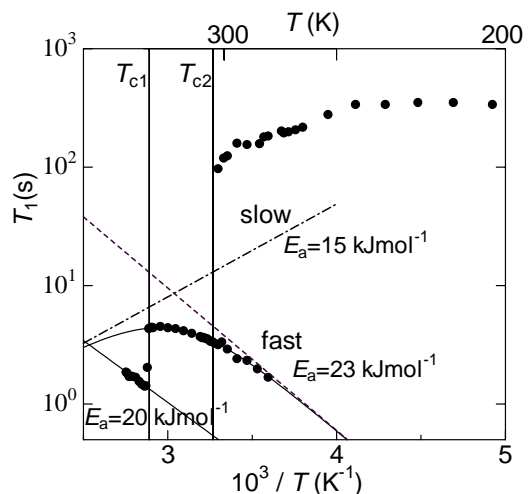


図4 C<sub>4</sub>-Uにおける<sup>2</sup>H NMRのT<sub>1</sub>の温度変化