

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

【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}C および ^2H 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}C , ^2H 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}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。 ^2H 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}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 相から起こっていることがわかる。

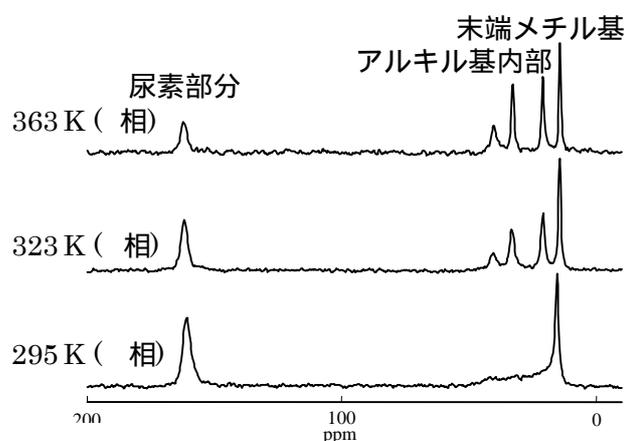


図 1 $\text{C}_4\text{-U}$ における固体高分解能 ^{13}C NMR スペクトル

図2にC₄-Uの尿素部分の炭素の¹³C NMR T_1 の温度変化を示す。 T_1 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²H 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 $10^2 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ の遅い運動が起こっていることを示唆している。

図4に²H NMRの T_1 の温度変化を示す。III相では100 s以上の長い T_1 を示したが、III-II相転移に伴い T_1 は急激に減少した。I相II相では T_1 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_1 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¹³C NMRの T_1 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_1 は指数関数的に増大し、 T_1 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¹³C NMRの T_1 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C₈-Uについても考察した。

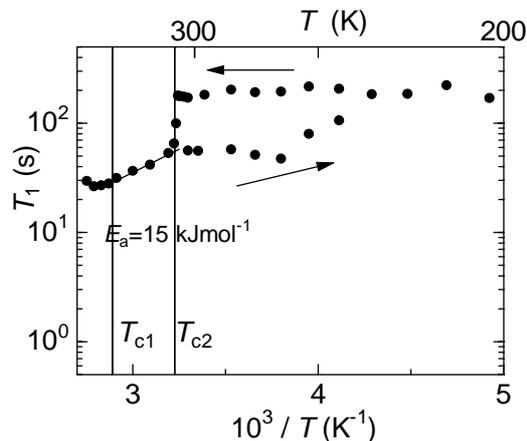


図2 C₄-Uにおける尿素部分の¹³C NMRの T_1 の温度変化

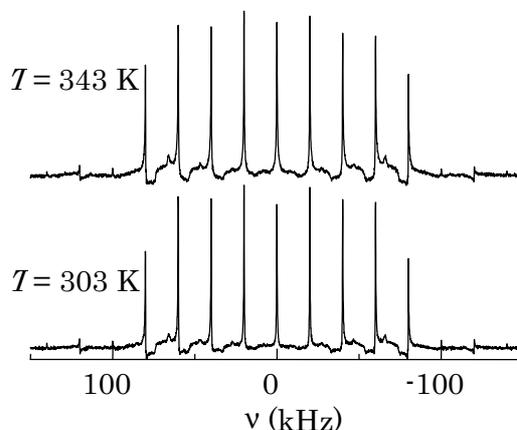


図3 C₄-UのIII相とII相における²H NMR QCPMG スペクトル

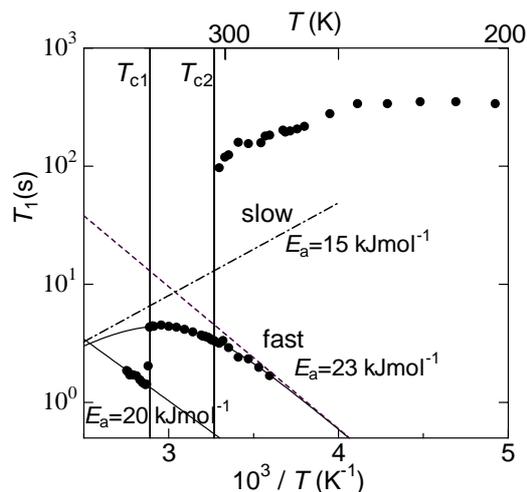


図4 C₄-Uにおける²H NMRの T_1 の温度変化