

[序]

アセトニトリル結晶(融点: $T_m = 229$ K)は 217 K において固相-固相相転移を起こすことが知られている。高温相、低温相の結晶構造は X 線回折によって解析されており¹、どちらの相でもアセトニトリル分子は C-H...N 水素結合で一次元鎖を形成している。低温相(図 1 a)ではアセトニトリル分子が平行に並んだ一次元鎖を形成しており、高温相(図 1 b)では水素結合の一次元鎖がジグザグの分子配列となる。これまでの ²H NMR の測定により固相-固相相転移温度(T_c)に長時間置いておくと相転移に伴い結晶が成長し ²H NMR スペクトルの線形が変化する(図 2)ことが分かっている。特に高温相から T_c に長時間置くと大きな単結晶ができる。このことは高温相で分子の大きな運動が起こっていることを示唆している。

固体二次元交換 ²H NMR スペクトルや Stimulated エコー法は、一次元広幅スペクトルにあまり影響を与えない $10^{-1} \sim 10^3$ s⁻¹ 程度の遅い分子運動が解析できる。

本研究では ²H NMR の一次元広幅スペクトルのスペクトルシミュレーションから T_c での分子配向を、Stimulated エコー法および二次元交換 NMR スペクトルから高温相でのアセトニトリル分子の運動を調べた。

[実験]

試料は一次元広幅スペクトルの測定には重水素化アセトニトリルをガラス管に封入したものを、二次元交換 NMR では重水素化アセトニトリルにガラス粉末を混ぜガラス管に封入したものをを用いた。固体 ²H NMR の測定には CMX-300 を用い、共鳴周波数は 45.82MHz で行った。パルス系列は、一次元広幅スペクトルの測定には四極子エコー法を、Stimulated エコー、二次元交換 NMR スペクトルの測定では 5 パルス系列²を用いた。二次元交換 NMR スペクトルの測定では混合時間を 500(ms)とした。

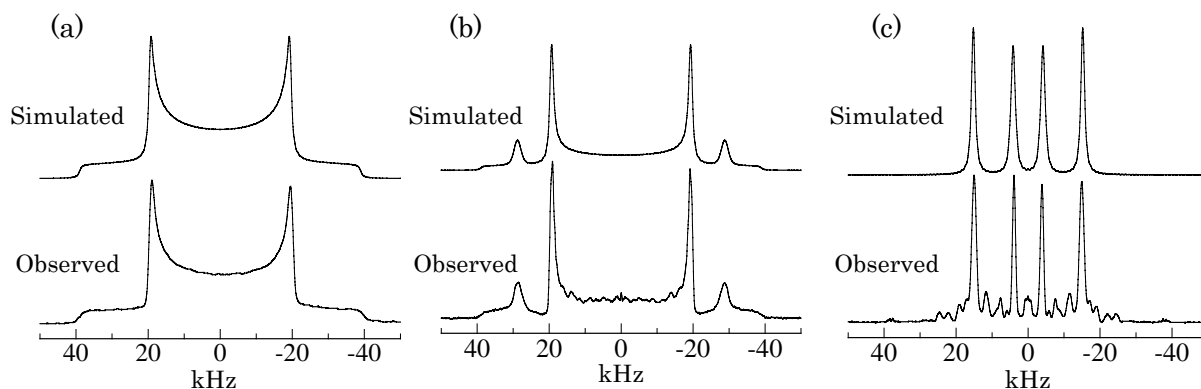


図1 アセトニトリルの結晶構造

(a) 低温相 (b) 高温相

図2 アセトニトリルの ²H NMR 一次元広幅スペクトル (a) 低温相 (b) 低温相から昇温し T_c に長時間置いた後に測定したスペクトル (c) 高温相から降温し T_c に長時間置いた後に測定したスペクトル

[結果と考察]

一次元スペクトルを T_c に長時間置いた後に測定したスペクトルの線形の変化を解析するため分子配向を考慮したスペクトルシミュレーションを行った(図 2)。低温相から昇温した場合のスペクトルは粉末パターンに配向分布をくわえることで説明できた。高温相から降温した場合のスペクトルは一軸方向の結晶の配向でシミュレーションできた。

Stimulatedエコー法によるスペクトル強度の変化を図3に示す。218 K(低温相)ではスピナー格子緩和による指数関数的な減衰で説明できた。225 K(高温相)では指数関数的な減衰ではなく以下の式で表されるような減衰であった。

$$F(t_{mix}) = \left\{ A \exp\left(-\frac{t_{mix}}{\tau_c}\right) + B \right\} \exp\left(-\frac{t_{mix}}{T_1}\right)$$

ここで、 t_{mix} は混合時間、 τ_c は分子運動の相関時間、 T_1 はスピナー格子緩和時間である。この理論式を用いてフィッティングを行うことにより225 Kでは相関時間が210(ms)の分子運動が存在していることが分かった。

二次元交換NMRスペクトルを図4に示す。低温相では非対角ピークは見られなかったが、高温相では楕円状の非対角ピークが見られた。これは混合時間である500(ms)に近い相関時間の運動が存在していることを示している。非対称パラメータが0の場合、再配向運動の安定サイト間の角度を θ とし、楕円状の非対角ピークの長軸の長さを l 、短軸の長さを m とすると $|\tan \theta| = l/m$ の関係にある^[3]。このことから高温相のアセトニトリル分子は安定サイト間の角度が約75°の再配向運動をしていると考えられる。

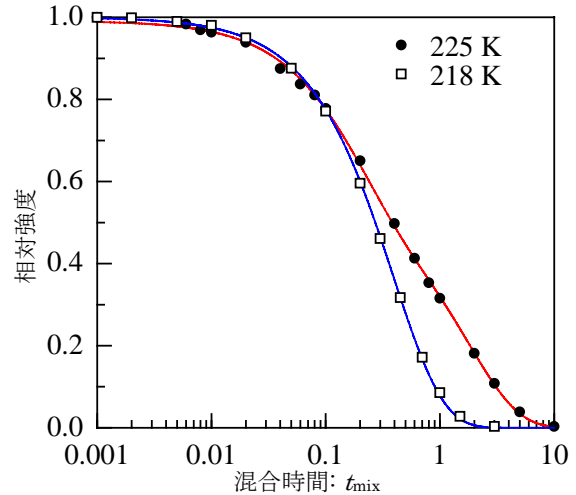


図 3 Stimulated エコー法によるスペクトル強度

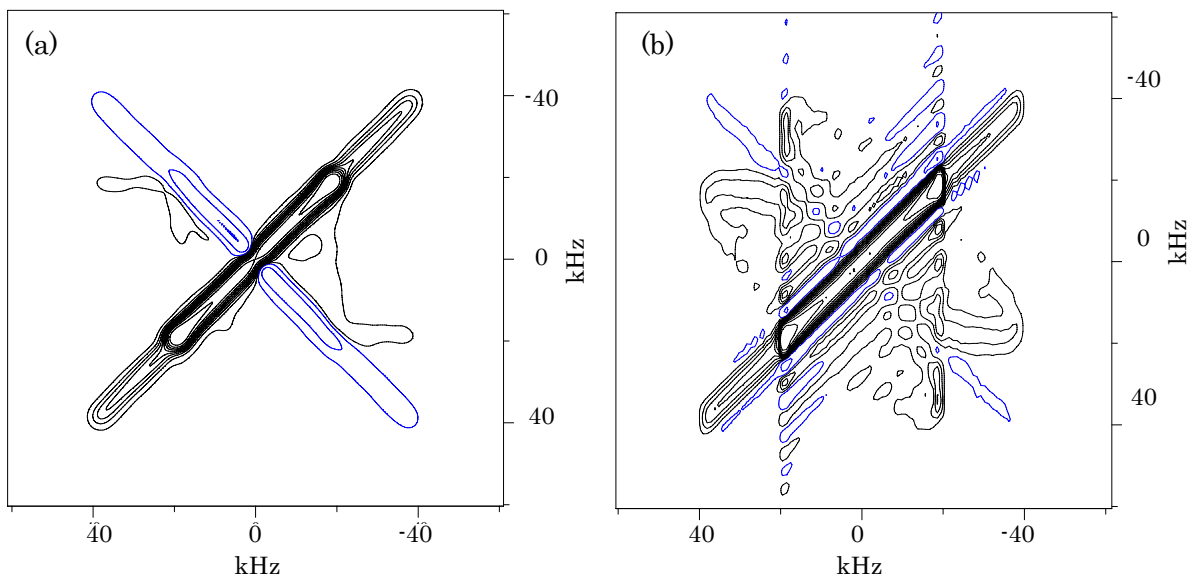


図 4 二次元交換 NMR スペクトル 混合時間 500 ms (a) 低温相 220 K (b) 高温相 222 K

[1] Renée Enjalbert and Jean Galy *Acta Cryst.* **B58** (2002) 1005

[2] D. Schaefer, J. Leisen and H. W. Spiess *J. Magn. Reson.* **115A** (1995) 60

[3] C. Schmidt, B. Blümich and H. W. Spiess *J. Magn. Reson.* **79** (1988) 269