

○若林 吾宇¹, 大橋 竜太郎¹, 添田 貴宏¹, 井田 朋智¹, 水野 元博¹,
橋本 眞佐男², 山村 公明²

【序】オクチル尿素結晶 (C_8 -U、融点: $T_m = 374.6$ K) は 353.2 K (T) で低温相(II 相)から高温相(I 相)に転移する。DSC 測定^[1]から、この II-I 相間の相転移のエントロピー(33.4 J K⁻¹ mol⁻¹)は融解エントロピー(65.1 J K⁻¹ mol⁻¹)に匹敵する大きな値を示しており、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、エントロピーだけでなく、X線構造解析^[1]から観測される温度因子も、I 相(図 1 a)の方が II 相(図 1 b)に比べ高い事が報告されている。特に、I 相では、メチル基 (C8) が *trans* と *skew* の 2 つの配座で *disorder* となっている(図 2)。このような、アルキル鎖の *disorder* が C_8 -U の I 相での高エントロピー状態の原因と考えられている。しかし、この *disorder* が構造の静的な不均一性によるものか、分子運動によるものかは、明らかになっていない。

そこで、本研究では C_8 -U について固体高分解能 ^{13}C NMR を測定し、 ^{13}C の化学シフトとスピン-格子緩和時間(T_1)から、 C_8 -U の *disorder* 状態とダイナミクスの関係について調べた。

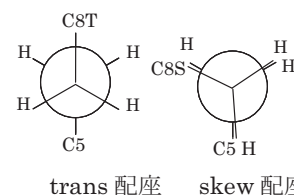
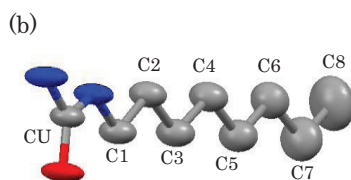
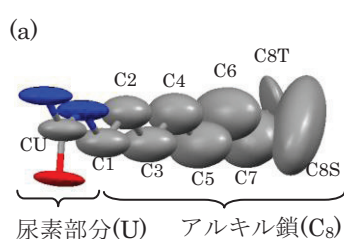


図 1 X線結晶構造解析による C_8 -U の分子構造
ただし水素は省略 (a)I 相 (b) II 相

図 2 I 相での C8 の配座

【実験】固体 ^{13}C NMR の測定は、 ^{13}C 74 MHz (1H 295 MHz) の磁場で行った。 ^{13}C スペクトルの測定は CPMAS で行い、 1H decoupling には TPPM 法^[2]を用いた。 T_1 の測定には Torchia の方法を用いた。

【結果と考察】

・ ^{13}C NMR スペクトル

図 3 に C_8 -U の各相における ^{13}C NMR スペクトルを示す。なお CU、C1、…、C8 は図 1 に対応する。このうち CU、C1 については、I 相、II 相で大きな変化が見られない。一方、C7 のピークは 2.1 ppm 高磁場シフト、C8 のピークは 0.7 ppm 低磁場シフトした。

C7 の高磁場シフトの原因として、中間状態の長鎖アルカンのメチル基から α 位のメチレン基は、*trans* と *gauche* の配座の交換が、短い周期で起こる事で、高磁場シフトする事が報告されている^[3]。

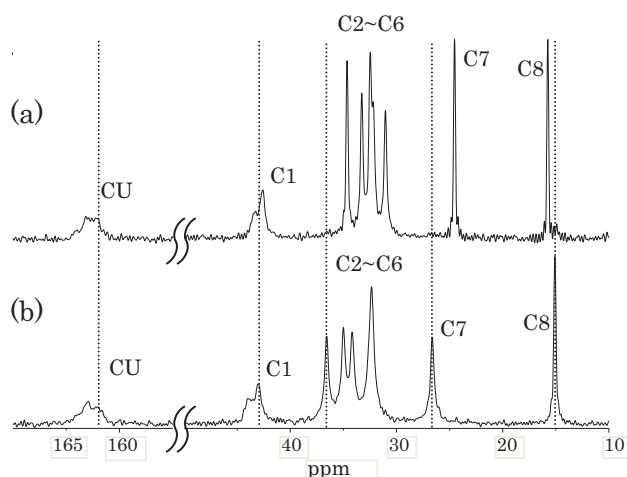


図 3 ^{13}C NMR スペクトル(a) 359K (I 相) (b) 343 K (II 相)

また、*trans* と *skew* の 2 つの配座をとるにもかかわらず、I 相において、C8 のピークはシャープな 1 本であった。このことから、C8 は *trans* と *skew* の配座の交換でピークが平均化されている事が示唆される。

・ ^{13}C NMR T_1 の温度依存性

図4にCUの ^{13}C の T_1 の温度変化を示す。II相で、 T_1 は温度上昇と共に減少した。そして、I相で、 T_1 は温度下降と共に増加した。 T_1 の温度変化から、I相、II相共に74 MHzより遅い分子運動をしている事がわかる。

図5にC1の T_1 の温度変化を示す。II相で、 T_1 は温度上昇と共に減少した。そして、I相で、 T_1 は温度下降と共に増加した。よって、I相、II相共に74 MHzより遅い分子運動をしている事がわかる。

上記のように、尿素部分付近ではI相、II相共に74 MHzより遅い分子運動をしている事がわかる。

図6にC7の ^{13}C の T_1 の温度変化を示す。II相で、 T_1 は温度上昇と共に減少した。そして、I相で、 T_1 は温度下降と共に指数関数的に減少した。よって、II相では74 MHzより遅い、I相では74 MHzより速い分子運動をそれぞれしている事がわかる。また、I相に対して、アレニウスの活性化過程を仮定して、 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、 17 kJ mol^{-1} となった。この値はブタンのtrans-gauche配座間の活性化エネルギー(15 kJ mol^{-1})に近い。 ^{13}C NMR スペクトルの高磁場シフトの結果と合わせて、I相での活性化エネルギーはtrans-gauche配座間の交換に対応すると考えられる。

図7にC8の ^{13}C の T_1 の温度変化を示す。II相で、 T_1 は温度上昇と共に指数関数的に増加した。そして、I相で、 T_1 は温度下降と共に指数関数的に減少した。よってI相、II相共に74 MHzより速い分子運動をしている事が分かる。また、I相とII相の T_1 の温度変化の傾きから活性化エネルギーはそれぞれ、 13 kJ mol^{-1} 、 9.6 kJ mol^{-1} となった。この活性化エネルギーはメチル基の3回軸周りの回転に対応すると考えられる。

本研究では、化学シフトと T_1 の温度変化から、I相では、 $\text{C}_8\text{-U}$ のアルキル鎖にtrans-gaucheやtrans-skewの配座交換などの分子運動が激しく起こっている事が示唆された。このことから、X線結晶構造解析による $\text{C}_8\text{-U}$ のI相でのdisorderはダイナミックなdisorderであると考えられる。

【参考文献】

- [1] M. Hashimoto, F. Tajima, K. Eda, K. Yamamura, T. Okazaki, *J. Mol. Struct.*, **734** 23 (2005)
- [2] A. E. Bennet et al, *J. Chem. Phys.*, **103**, 6951(1995)
- [3] S. Ishikawa, H. Kurosu and I. Ando, *J. Mol. Struct.*, **734** 23 (1991)

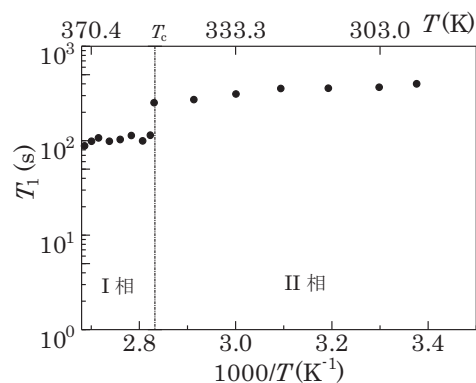


図4 CUの ^{13}C の T_1 温度依存性

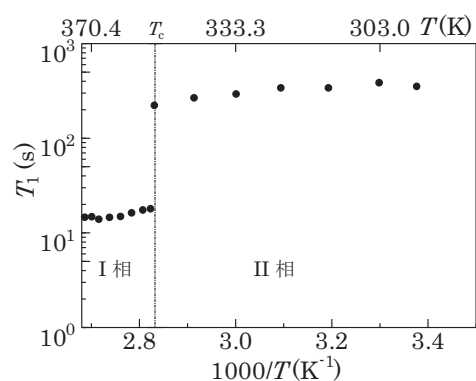


図5 C1の ^{13}C の T_1 温度依存性

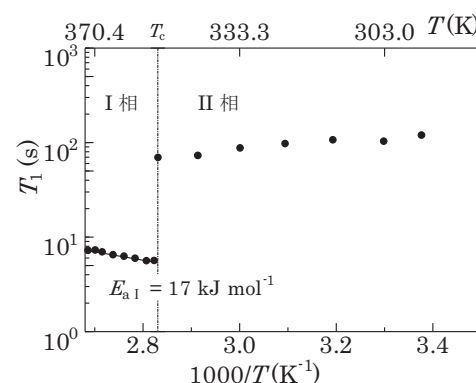


図6 C7の ^{13}C の T_1 温度依存性

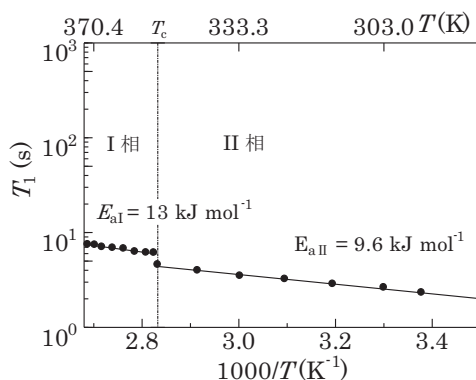


図7 C8の ^{13}C の T_1 温度依存性