

固体 NMR によるアルキル尿素結晶の相転移についての研究

(金沢大院 自然*, 神戸大院 自然**) ○海山 剛史*, 若林 吾宇*, 大橋 竜太郎*
 添田 貴宏*, 井田 朋智*, 水野 元博*, 橋本 眞佐男**, 山村 公明**

【序】アルキル尿素 ($\text{H}_2\text{NCONHC}_n\text{H}_{2n+1}, \text{C}_n\text{-U}$) 結晶の多くは固相-固相転移を起こすことが知られている[1]。このうち $\text{C}_4\text{-U}$ (融点: 365.4 K, 融解エントロピー: $29.6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) は $T_2 = 310.5 \text{ K}$ で低温相 (III 相) から中間相 (II 相) に転移し, 更に $T_1 = 346.2 \text{ K}$ で高温相 (I 相) に転移する。III-II 相転移で転移エントロピーは, 融解エントロピーの約 $2/3$ に達する大きな値を示す。尿素分子は結晶中では, 図 1 に示すように $\text{N-H}\cdots\text{O}$ 水素結合で結びつき超分子を形成している。III-II 相転移に伴い, 水素結合鎖中にある尿素分子は $\text{C}=\text{O}$ 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。また, この尿素分子の回転に伴い II 相ではアルキル基の配座変化を伴う disorder が生じる。III-II 相転移の大きな転移エントロピーは, このアルキル基の disorder 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 NMR を用いて $\text{C}_4\text{-U}$ の各相のアルキル基の運動を調べ, 相転移のメカニズムを考察した。

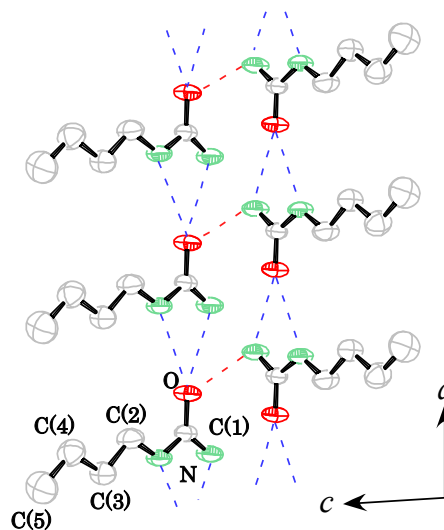


図 1 $\text{C}_4\text{-U}$ (III 相) の $\text{N-H}\cdots\text{O}$ の水素結合鎖

【実験】固体 NMR の測定は, JEOL ECA-300 分光器を用いた。 ^{13}C , ^1H の共鳴周波数はそれぞれ 74.17, 294.99 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 4.0 mm 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。測定温度の校正は, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の化学シフトを用いて行った。

【結果と考察】図 2 に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 C(3), C(4) は, III 相では一本のピークを示したが, II 相ではピークが三本に分裂した。

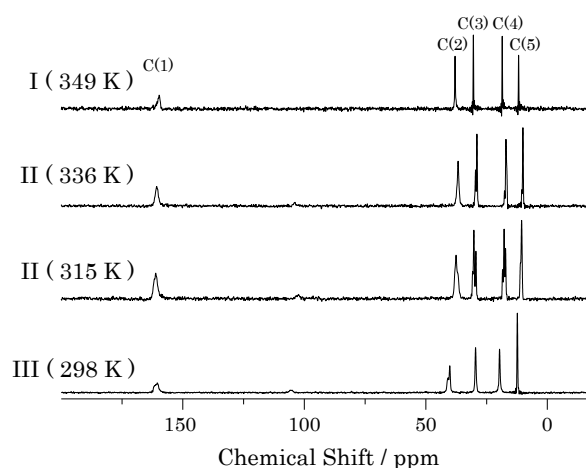


図 2 $\text{C}_4\text{-U}$ における固体高分解能 ^{13}C NMR スペクトル

図3にアルキル基の ^{13}C NMRのスピン-格子緩和時間 T_1 の温度変化を示す。アルキル基の末端のメチル基 C(5)の T_1 は温度が高くなるにつれて指数関数的に増大していった。アルキル基の内部の炭素 C(4)の T_1 は III 相では 80 s 程度の非常に長い値となったが、II 相と I 相では末端部分とほぼ同様の温度変化を示した。 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、I, II, III 相でそれぞれ 22, 11, 11 kJmol^{-1} となった。活性化エネルギーの値から II 相ではアルキル基の C-C 軸周りの回転が緩和を支配していると考えられる。

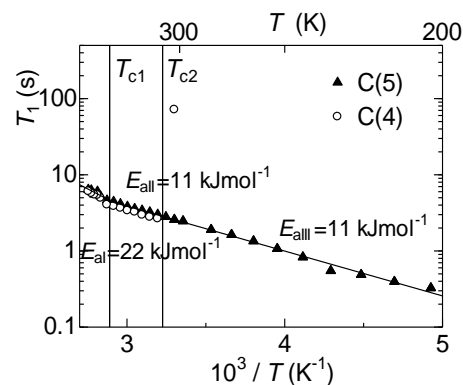


図3 C₄-Uにおけるアルキル基の ^{13}C NMRの T_1 の温度変化

図4にアルキル基内の C(3), C(4)の II 相での固体高分解能 ^{13}C NMR スペクトルの温度変化を示す。315 Kでは C(3), C(4)のスペクトルのピークが3本に分裂した。このことからアルキル基は II 相では3種類の配向を持つことが予想される。336 Kではこれらのスペクトルの分裂幅が著しく狭まっていることが分かる。

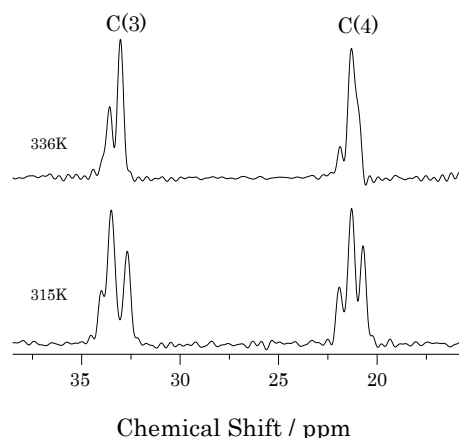


図4 温度 315, 336 K での C(3), C(4)の ^{13}C NMR スペクトル

そこで、アルキル基の3種類の配向が交換すると仮定してシミュレーションを行った。図5に、C(3), C(4)それぞれのスペクトルシミュレーションを示す。336 Kのシミュレーションは 315 K のスペクトルをもとにピークの交換の速さを変化させた。シミュレーションから 336 K での C(3), C(4)のスペクトルの変化は配向の交換が速くなったことによるものであると考えられる。

以上のことから、II 相ではアルキル基の C-C 軸周りの回転が起こっていると考えられる。さらに、アルキル基は3種類の配向を持ち、温度上昇に伴いこれらの配向の交換が速くなったと考えられる。

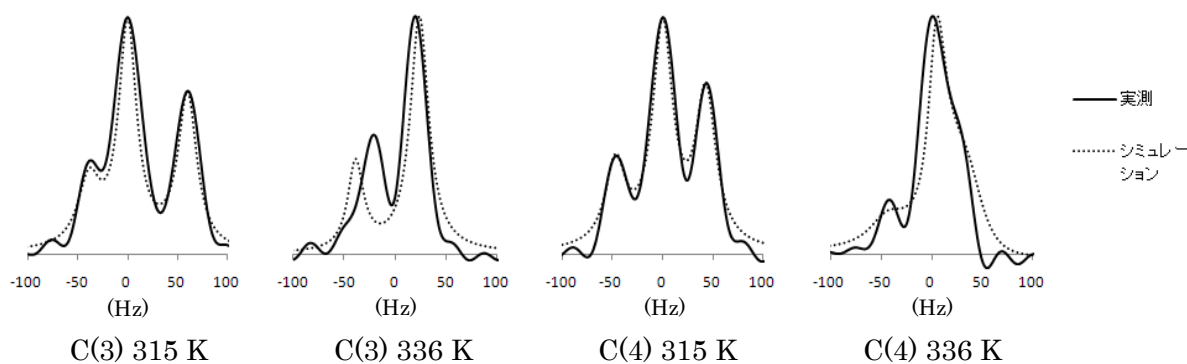


図5 C(3), C(4)の ^{13}C NMR スペクトルのシミュレーション