

2P117 固体 NMR によるアルキル尿素結晶の相転移の研究

(金沢大院自然¹・金沢大理²・神戸大院自然³) 水野元博¹, 鷹齋和良²,
鈴木陽¹, 高橋宏和¹, 板倉直久², 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 $\text{C}_4\text{-U}$ (融点: 365.4 K, 融解エントロピー: $29.6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) は $T_{c2}=310.5 \text{ K}$ で低温相(III相)から中間相(II相)に転移し, 更に $T_{c1}=346.2 \text{ K}$ で高温相(I相)に転移する。III-II 相転移では転移エントロピーは融解エントロピーの約 2/3 に達する非常に大きな値を示しており, II 相のエントロピーは柔粘性結晶のものに近い。尿素分子は結晶中では, 図 1 に示すように N - H \cdots 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 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。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大きなディスオーダーが生じる。III-II 相転移の大きな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 $\text{C}_4\text{-U}$ の各相でのアルキル基の運動や尿素分子の N - H \cdots 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。

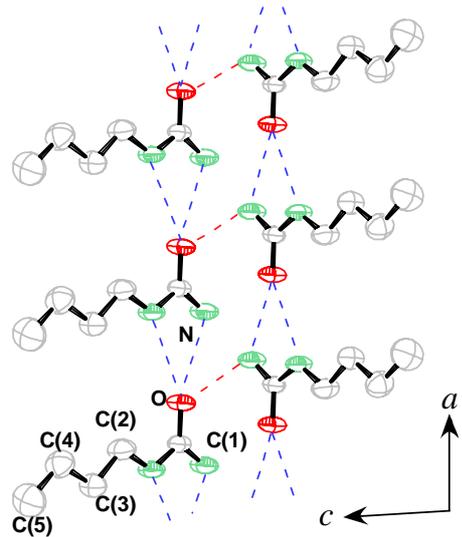


図 1 $\text{C}_4\text{-U}$ の N - H \cdots O 水素結合鎖

【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 75.06, 45.82 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 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(2), C(3), C(4)) は III 相ではブロードなスペクトルを示したが, II, I 相ではシャープなピークを示した。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される。これに対し, アルキル基の末端のメチル基 (C(5)) 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。

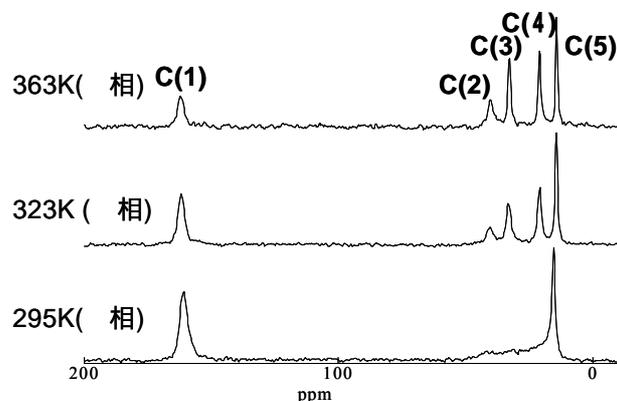


図 2 $\text{C}_4\text{-U}$ における固体高分解能 ^{13}C NMR スペクトル

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 kJ/mol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4に尿素部分の炭素 (C(1)) の ^{13}C 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。II相の T_1 の温度変化の傾きから、この尿素部分のC=O軸周りの回転運動の活性化エネルギーは15 kJ/molと見積もられた。

図5に尿素部分の水素を重水素化した試料における ^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 の温度変化は図5のように速い運動(破線)と遅い運動(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 ^{13}C 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軸周りの回転運動に対応していると考えられる。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ていった。 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20 kJ/molとなった。この活性化エネルギーの値はアルキル基の ^{13}C 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。

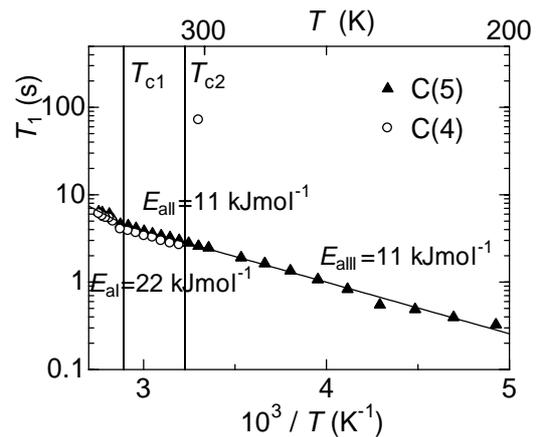


図3 C₄-Uにおけるアルキル基の ^{13}C NMR の T_1 の温度変化

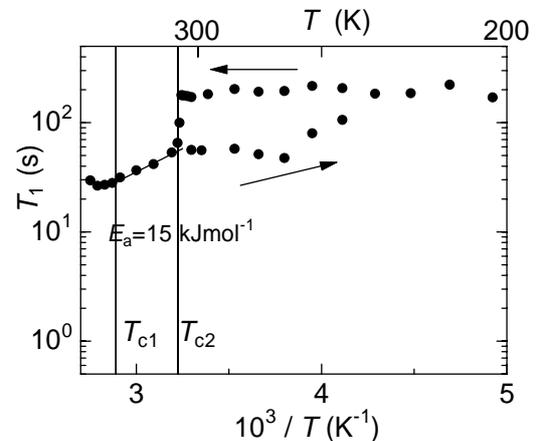


図4 C₄-Uにおける尿素部分の ^{13}C NMR の T_1 の温度変化

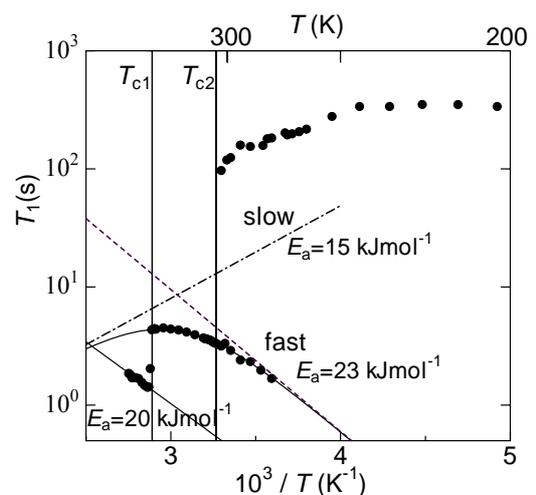


図5 C₄-Uにおける ^2H NMR の T_1 の温度変化