

N,N-ジブチル尿素結晶における分子運動と相転移

(岐阜大教育, 岡山大院自然*, 神戸市立高専**, 神戸大理***)

佐藤節子, 高橋亜希子*, 石田祐之*, 枝和男***, 岡崎忠**, 橋本真佐男***

【序】分子結晶の液体に至る状態変化の途中には、分子の配向の融解と重心位置の融解による柔粘性（プラスチック）結晶と液晶の中間状態を示すものがあり、前者は丸みを帯びた分子からなる結晶、後者は長細い棒状分子からなる結晶において起こっていることはよく知られている。このような中間状態への転移エントロピー（ S ）は、その“融解”による乱れを表わして大きい。橋本らはこれまで細長い分子であるアルキル尿素（ H_2NCONHR , $\text{R}:\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ）結晶の中で、 $n=4,8$ のアルキル尿素が融解におけるエントロピー変化にも相当する大きな転移エントロピーをもつ固相相転移を示し、準柔粘性相と呼べる相へ転移していることを報告している[1]。本研究ではブチル尿素結晶と関連して、さらに対称性の高いジブチル尿素分子からなる結晶において、分子運動と相転移の関係を明らかにするために、X線結晶構造解析、示差熱分析、示差走査熱量測定、 ^1H NMR のスピン-格子緩和時間、二次モーメントの測定を行って調べた。その結果を報告する。

【実験】X線結晶構造解析は室温で Mo K 線を用い、Bruker SMART 1000 CCD 回折計を使用して行った。熱測定は 150 K から 360 K の温度範囲で、Perkin Elmer DSC7 と Pyris 1 示差走査熱量計と自作の示差熱解析装置を用いて行った。 ^1H NMR スピン-格子緩和時間（ T_1 ）は $180^\circ - -90^\circ$ パルス法を用い、共鳴周波数 32 MHz で 110 K から 330 K の温度範囲で測定した。 ^1H NMR 二次モーメント（ M_2 ）は JEOL JNM-MW-40S 分光器を用い、共鳴周波数 40 MHz で、175 K から 350 K までの温度範囲と液体室素温度で測定した。

【結果と考察】図1のように、室温から加熱すると 311 K に、融解（346 K）の S （ $41.0 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ）に匹敵する S （ $37.6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ）をもつ熱異常が現れたが、融解後の冷却では 301 K に加熱時よりかなり小さい発熱の熱異常が現れた。試料を 290 K まで冷却し

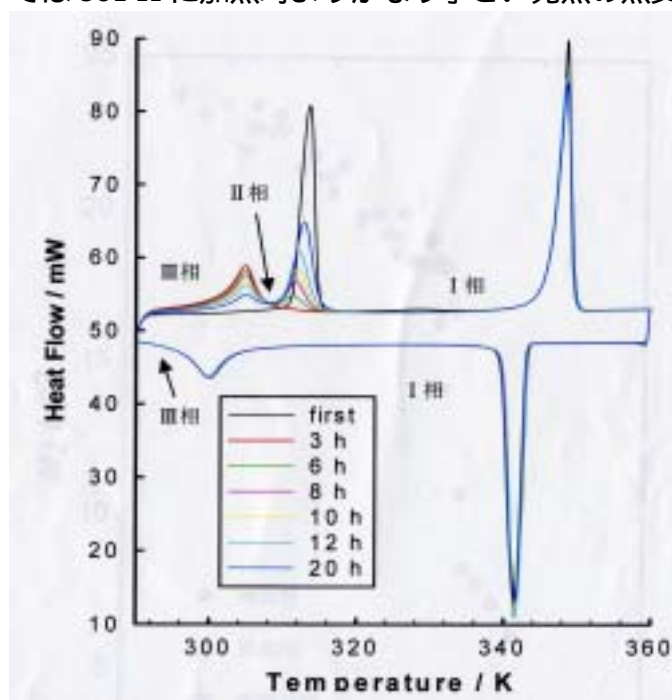


図1. 示差走査熱量測定結果

た後すぐに加熱すると、301 K に吸熱の熱異常が現れ、311 K には現れなかった。290 K に保っておく時間を変えながら再度加熱すると、保持時間に依存して図のように次第に 311 K の熱異常が回復していく。このことから冷却時に 301 K で準安定相である相へ転移し、301 K 以下におくと次第に室温安定相の相へ戻ることが明らかになった。相から 150 K まで冷却しても低温に何の熱異常もなかったが、

相から冷却すると 211 K に転移エントロピーが 0.5 kJmol^{-1} 程度の熱異常が現れた。この熱異常より低温を相と呼ぶ。この熱異常は加熱時にも同じ温度で現れ、可逆的である。

図2の M_2 の液体室素温度での測定値 33.4 G^2 は固定格子の計算値 34 G^2

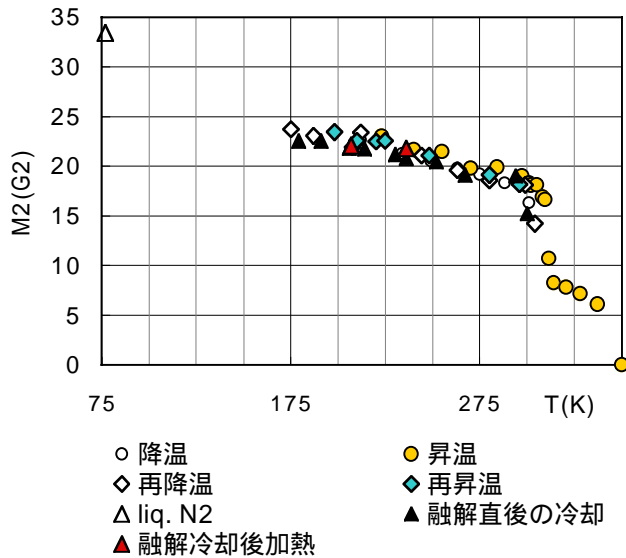


図2. ^1H NMR 二次モーメントの温度依存

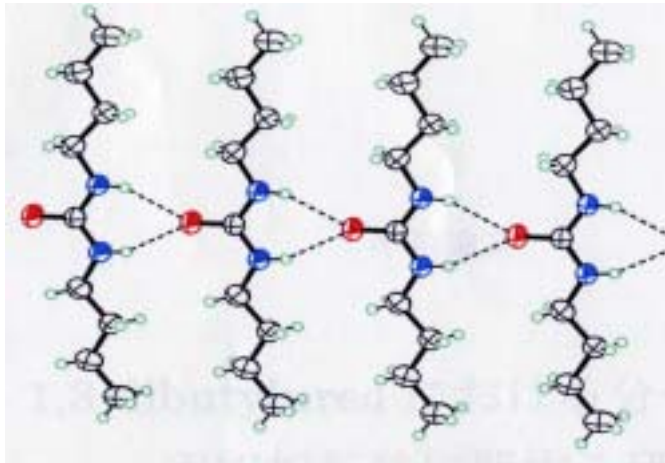


図3. ジブチル尿素分子間の水素結合

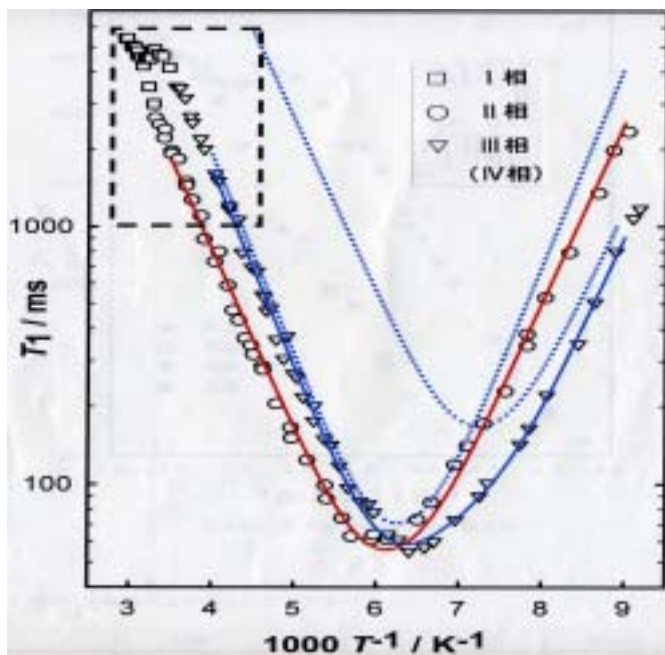


図4. ^1H NMR スピン - 格子緩和時間温度依存

に一致し、175 K 付近の測定値 23.7 G^2 は、末端のメチル基の運動を想定した計算値 24 G^2 に一致する。従って 77K では固定格子であり、175 K に至る温度範囲でメチル基の運動が励起していることが明らかである。175 K から 300 K に至る領域は熱測定から室温安定相の相、あるいは準安定相の相と相に相当するが、室温安定相での M_2 の変化と、準安定相での M_2 の変化に明らかな差はなかった。311 K の相転移で、 M_2 は 18 G^2 から 8 G^2 へ大きく減少し、融解後の 350 K では 0 G^2 になっている。Tsau らは塩化アルキルアンモニウム結晶におけるアルキルアンモニウムイオンの運動を調べ、アルキル鎖軸周りの回転運動を想定した M_2 の理論値 $7.4 \sim 8.2 \text{ G}^2$ (ブチル: 7.6 G^2) と実験値が一致したことにより、鎖軸周りの回転運動が起きていることを示した[2]。ジブチル尿素においても 8 G^2 は分子軸周りの運動を想定した M_2 の理論値に一致するが、図3に示すように、ジブチル尿素では分子間に強い水素結合があり、分子軸周りの回転運動は考えにくい。

図4に示した室温安定相の T_1 は $1000/T = 6$ 付近に極小を持つ対称的な形状であり、単一の BPP 曲線で説明できる。これは末端のすべてのメチル基が同時に運動していることを表わし、室温での結晶構造解析の結果とも一致している。加熱して相を経た後の冷却時に転移した準安定な相、相では、極小が低温側へずれているとともに幅広くなっている。この T_1 曲線は二種類の BPP 曲線の足し合わせで再現された。準安定相では少なくとも非等価な二種類のメチル基が存在することが示唆される。

[1] M. Hashimoto et al. J. Mol. Struct., **734** (2005) 23.

[2] J. Tsau et al. Can. J. Chem., **51** (1973) 1990.