

## [序]

アセトニトリル結晶(融点  $T_m = 229$  K)は、 $T_c = 217$  K で固相間相転移を起こすことが知られている。重水素化物は  $T_m = 227$  K、 $T_c = 222$  K である。高温相、低温相の構造は X 線回折によって解析されており、Fig.1 に示すように、アセトニトリル分子は C-H...N 水素結合鎖で結びついている。低温相ではアセトニトリル分子が平行に並ん

だ一次元水素結合鎖を形成しており、高温相では分子がジグザグの分子配列となった一次元水素結合鎖を形成している。このようにアセトニトリルの固相間相転移は水素結合鎖の構造やダイナミクスと密接な関係がある。また、試料の温度を低温から  $T_c$  まで上昇させ、 $T_c$  で長時間一定に保つと  $^2\text{H}$  NMR スペクトルの著しい変化が観測された(Fig.2)。本研究ではこのような  $^2\text{H}$  NMR スペクトルの  $T_c$  での顕著な変化の原因を明らかにする。また、アセトニトリル結晶に不純物を混入し、水素結合鎖の変化が分子ダイナミクスや相転移にどのように影響するかを固体  $^2\text{H}$  NMR を用い調べた。

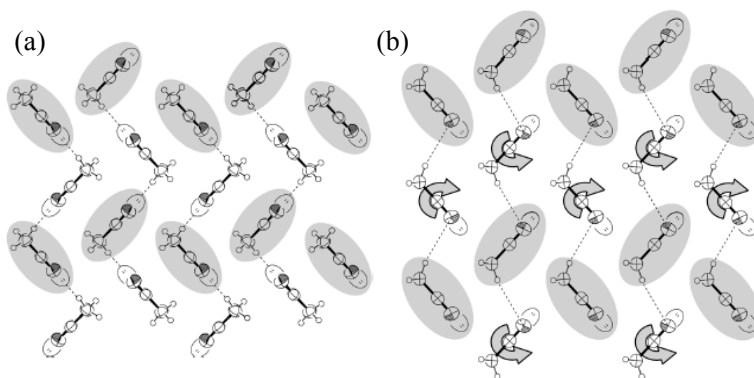


Fig.1 The structure of acetonitrile (a) in the high temperature phase (b) in the low temperature phase . The molecules indicated by grey background are (a) lying in the  $(10\bar{2})$  plane (b) along  $[010]$ .

\* Renée Enjalbert and Jean Galy *Acta Cryst.* B58 (2002) 1005

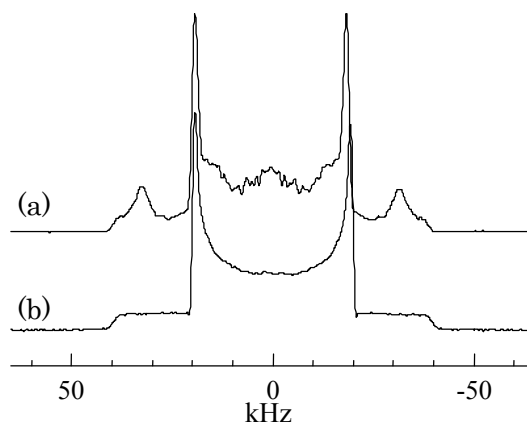


Fig.2  $^2\text{H}$  NMR spectra of acetonitrile (a) at 222 K (b) at 203 K.

## [実験]

試料はガラス粉末を詰めた試料管に重水素化アセトニトリルをしみこませたものと水と重水素化アセトニトリルを混ぜたものを用いた。固体  $^2\text{H}$  NMR の測定には CMX-300 を用い、共鳴周波数は 45.82 MHz で行った。パルス系列は、スペクトルの測定には四極子エコー法を、スピン - 格子緩和時間 ( $T_1$ ) の測定には反転回復法を用いた。試料の温度変化は、ま

ず 203 K まで急冷した後に温度を上昇させた。

### [ 結果と考察 ]

Fig.3(b)にガラス粉末にアセトニトリルをしみこませた試料を 203 K に急冷したときのスペクトルを示す。スペクトルの線幅や線形はガラス粉末を用いない場合と同じであった。 $T_c$ である 222 K におけるスペクトルを Fig.3(a)に示す。長時間温度を保ってもスペクトルに大きな変化は無く、ガラス粉末によってアセトニトリルの結晶成長が抑えられたと考えられる。また、このときスペクトルの中央に運動性の非常に高いと考えられる鋭いピークが観測された。このピークは温度の上昇とともに増大したが、スペクトル全体の線幅や線形に大きな変化は見られなかった。

Fig.4 にアセトニトリルと水の混合物(モル比 : 70 / 30)について Fig.2, Fig.3 と同様の温度で測定した  $^2\text{H}$  NMR スペクトルを示す。低温相ではアセトニトリルのみの試料では観測されなかった中央部分のピークが存在した。このピークは温度の上昇とともに大きくなった。また、 $T_1$ の測定結果 ( Fig.5 ) から  $T_1$ が不連続になる温度が 220 K となることから、相転移点が低くなっていると考えられる。 $T_1$ から Arrhenius の活性化過程を仮定して活性化エネルギーを求めたところ低温相では 9.5 kJ/mol、高温相では 8.5 kJ/mol であり、アセトニトリルのみの場合が低温相では 12 kJ/mol、高温相では 9.9 kJ/mol であるのに比べ低くなった。これは、結晶に入り込んだ水分子がアセトニトリル結晶の水素結合の一次元鎖の一部を切断し、水素結合によるアセトニトリル分子の束縛が緩くなったためであると考えられる。

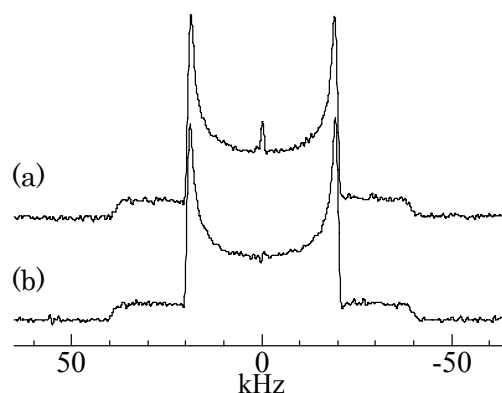


Fig.3  $^2\text{H}$  NMR spectra of acetonitrile with glass powder (a) at 222 K (b) at 203 K.

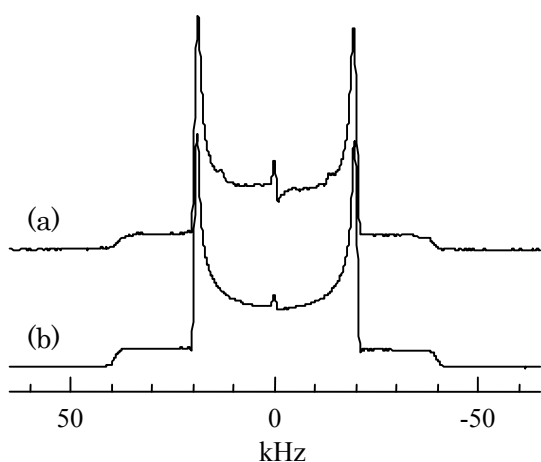


Fig.4  $^2\text{H}$ NMR spectra of acetonitrile with water (a) at 222 K (b) at 203 K.

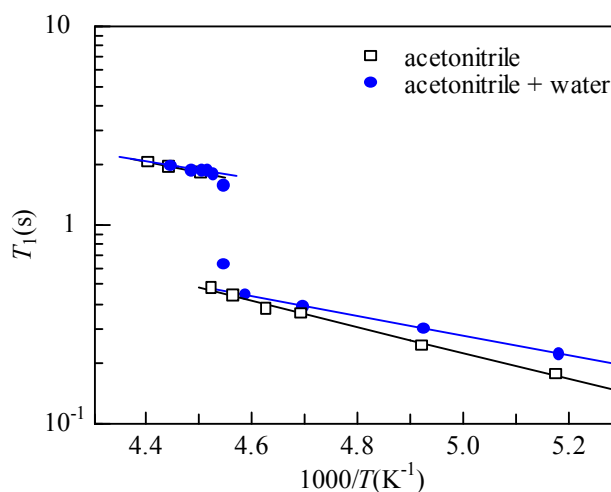


Fig.5 The plots of spin-lattice relaxation time of acetonitrile with water.