

柔粘性結晶相を 2 相有する物質の相転移と分子運動

(福島大・理工) ○木村 啓人, 長谷部 亨

【序】 柔粘性結晶相は、球形分子によく見られ、並進運動が凍結しているが分子の回転運動は凍結していない、すなわち結晶と液体の中間状態である。2-ブromo-2-メチルプロパン $\{(CH_3)_3CBr\}$ 、ビシ

表 1 融解および転移エントロピー

$\Delta S / J mol^{-1} K^{-1}$	$(CH_3)_3CBr$	$(CH_3)_3CCl$	$C(CH_3)_4$	C_7H_{12}
II - III 相転移	27.1	9.33		31.6
I - II 相転移	4.54	26.5	18.4	0.25
融点	7.7	8.1	12.8	12.7

クロ-2,2,1-ヘプタン $\{C_7H_{12}\}$ は、それぞれ 3 種類の結晶相を有し、温度の高い方から I, II, III 相と名付けられている。また、表 1 に示したように融解及び I - II 相転移のエントロピー変化が非常に小さく、II - III 相転移のエントロピー変化が大きいため、熱力学的には I 相と II 相が柔粘性結晶と言われている¹⁻³⁾。互変転移として 1 つの物質に柔粘性結晶相が 2 つあるということは、相転移を分子運動の観点からみるととても興味深いことである。

本研究では、 $(CH_3)_3CBr$, C_7H_{12} の 1H -NMR 緩和時間の温度依存性の測定実験を行い、2,2-ジメチルプロパン $\{C(CH_3)_4\}$ や 2-クロロ-2-メチルプロパン $\{(CH_3)_3CCl\}$ 等、今までに報告されている柔粘性結晶を一つ有する物質の緩和時間との比較から柔粘性結晶相⁴⁻⁶⁾における分子運動の相違や相転移の特徴について考察を行った。

【実験】 $(CH_3)_3CBr$ (Aldrich) は、freeze-pump-thaw 法による脱ガス、真空蒸留による精製後、ガスクロマト分析にて不純物の寄与が 0.01 %であることを確認してから真空中にて NMR 試料管に封入した。 C_7H_{12} (Aldrich 99 %) は、真空中にて昇華法により精製し、NMR 試料管 (ϕ 10 mm) に入れ、封じ切った。 1H -NMR 緩和時間の温度依存性は Bruker 社製のパルス NMR 分光器 (CXP 4-60 MHz) を用い、共鳴周波数 10 MHz, 20 MHz で測定した。 1H -NMR- T_1 は T_1 が 5 秒以下の場合 inversion recovery 法を用い、 T_1 が 5 秒以上の場合 saturation recovery 法を用いた。 1H -NMR- T_2 は FID 曲線から磁場の不均一性を差し引いて求めた。試料温度の制御は自作の装置を用いて、設定温度 ± 0.5 K 以内で行った。試料温度はクロメル P/コンスタンタン熱電対を用い、精度 ± 0.3 K 以内で測定した。

【結果と考察】 図 2, 3 に $(CH_3)_3CBr$, C_7H_{12} の T_1 及び T_2 の温度依存性を示す。
 $(CH_3)_3CBr$: 20 MHz の測定結果においては温度下降に伴い、I 相の T_1 は徐々に増加し、自己拡散運動から分子全体回転運動への寄与の変化によって、なだらかな極大値を経た後

にII相へ転移し、4.6 s から 1.1 s まで減少した。その後、II相においてもI相と同様の運動の寄与の変化により、 T_1 は徐々に増加し、極大値を経た後、III相に転移した。ここで、 T_1 は0.90 s から 30 ms まで減少した。一方、I相の T_2 は温度下降に伴い、6.9 ms から 0.54 ms まで指数関数的に減少した ($\sim 48 \text{ kJ mol}^{-1}$)。この温度でII相に転移し、2.2 ms まで増加した。これはI-II相転移を境に低温側で拡散速度が速くなったことを意味し、興味あることである。II相においては、 T_2 の温度依存性にI-II相転移点から216 K 付近まで拡散運動による寄与 ($\sim 45 \text{ kJ mol}^{-1}$) の部分と216 K 以下のIII相への転移まで ($\sim 20 \text{ kJ mol}^{-1}$) の拡散と回転運動の2つの寄与が混在すると推測できる部分が見られた。

C_7H_{12} : $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ の場合と同様に、20 MHz の測定結果において温度下降に伴い、I相の T_1 は徐々に増加し、極大値を経た後にII相への転移をし、16.8 s から 15.0 s まで減少した。その後、II相においても徐々に増加し、極大値を経て指数関数的に16 s から 0.39 s まで減少し、III相に転移した。この転移点で、 T_1 は0.40 s から 0.90 s まで増加した。一方、I相の T_2 は温度下降に伴い0.7 ms から 0.15 ms まで指数関数的に減少した ($\sim 52 \text{ kJ mol}^{-1}$)。この温度でII相に転移し、0.2 ms までわずかに増加し、 $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ の場合に見られるように、転移点より低温側で拡散速度が速くなると考えられる減少が見られた。II相において、 T_2 はI-II相転移点から280 K 付近までの傾きが 51 kJ mol^{-1} の温度依存性が見られ、280 K からIII相への転移まではほとんど依存性が見られなかった。

Cyclopentane (C_5H_{10}) の測定結果を含めて、これら柔粘性結晶 (I相, II相) における分子運動の相違と転移の特徴について報告する。

- (1) L. M. Kushner, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1091 (1950) (2) E. F. Westrum, *Molecular Dynamics and Structure of Solids*, 459 (1969) (3) H. Enokida, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 84 (1969)
 (4) B. W. Roeder and D. C. Douglass, *J. Chem. Phys.*, **52**, 5525 (1970) (5) S. Takeda, *et al.*, *Mol. Phys.*, **47**, 501 (1982) (6) T. Hasebe and S. Ohtani, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **84**, 187 (1988)

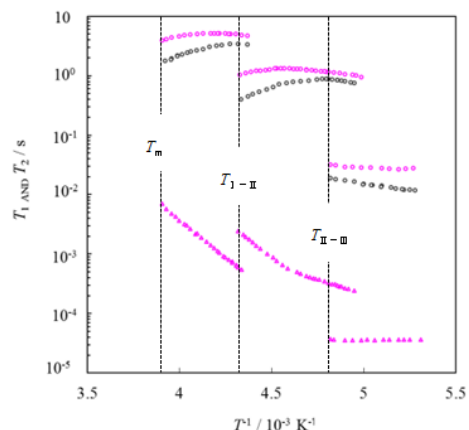


図2 $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ の T_1 及び T_2 の温度依存性
 ○: 10 MHz T_1 ○: 20 MHz T_2 △: 20 MHz T_2

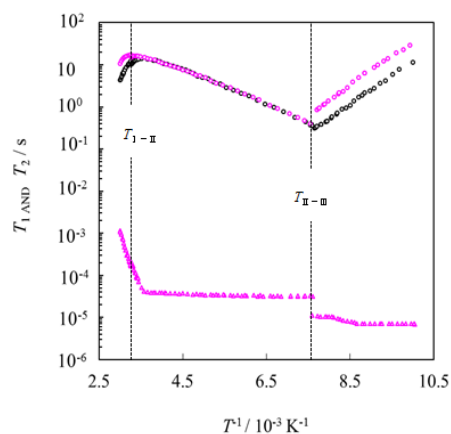


図3 C_7H_{12} の T_1 及び T_2 の温度依存性
 ○: 10 MHz T_1 ○: 20 MHz T_2 △: 20 MHz T_2