

1Pa117 *p*-メチルベンジルアルコールの平衡相転移挙動

(阪大・院理・分子熱力学研究センター) 池内賢朗, 齋藤一弥

[はじめに] パラ位をハロゲンやメチル基で置換したベンジルアルコールは室温で水素結合の一次元鎖を含む結晶構造をとる。橋本ら[1]によれば、水素結合中の水素原子は室温では秩序化しているが、冷却すると結晶の空間群、単位格子を基本的に保持したまま200 K付近で相転移を起こし、水素結合の方向が逆転するという(図1)。これは分極の反転を伴うことになる。

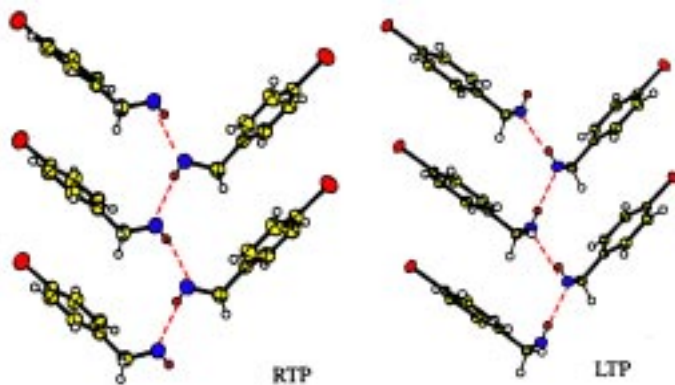


図1. 水素結合鎖。

実際、ハロゲン置換体では

この相転移に際して大きな誘電異常が観測されている[2]。この相転移は一次相転移で、試料の熱履歴に大きく依存した振る舞いがあると報告されている。さらに室温相(RTP)と低温相(LTP)の間に中間相が現れる可能性も指摘されている。

表題のメチル置換体は、単位格子中に結晶学的に非等価で(分子配向方向も含めて)方向が逆の2種類の水素結合鎖が存在するが、これまでに報告されている相転移挙動は基本的にハロゲン置換体と同じである[3]。今回は報告されている大きな熱履歴依存性の解明を主な目的として、断熱型熱量計による精密熱容量測定により平衡相転移挙動の解明を試みた。

[実験] 市販の試薬(東京化成)を30℃で真空昇華して精製した。測定に用いた試料(約1.8 g)の純度は部分融解法により99.95 mol% (純物質の融点: $T_{\text{fus}} = 331.87 \text{ K}$)と決定した。測定は真空昇華したままのものと、熱量計内で一旦融解後固化したものの両方について行ったが、基本的には同じ挙動であった。

[結果と考察] 室温から冷却した試料について80 Kから昇温方向で測定を行うと、120 K以上で顕著な発熱が観測された。発熱速度は160 K付近で最大となった。発熱を無視し「熱漏れ」と考えて測定を続けると180 K付近と210 K付近に相転移による熱異常が観測された。発熱速度が最大となる160 K付近で長時間のアニールを行い、挙動を確認した。図2に結果の一例を示す。縦軸

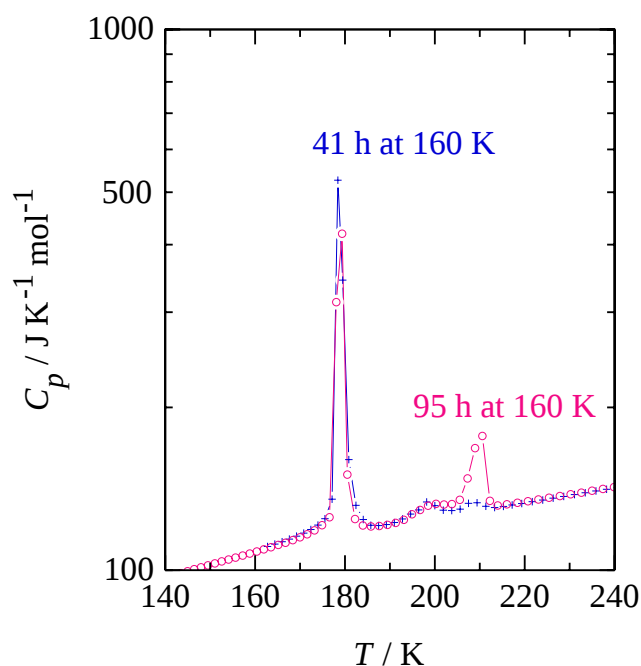


図2. アニールの効果。

が対数目盛であることに注意されたい。橋本ら[3]に従えば210 K以上が室温相，180 K以下が低温相と考えられる。41 hのアニールでは不足であることがわかる。41 hと95 hのアニールの結果を比較すると，室温相と低温相の見かけのエンタルピーはほぼ同じであるが，中間相から室温相への（見かけの）相転移エンタルピーは約4倍異なる。アニールと測定を繰り返した結果，160 K付近で約60 h以上のアニールを行えば相転移挙動はほぼ一定となることがわかった。このときそれぞれの相転移に関係した熱力学量は以下ようになった：低温相-中間相転移， $T_{\text{trs}} = 179 \text{ K}$ ， $\Delta_{\text{trs}}H = 731 \text{ J mol}^{-1}$ ， $\Delta_{\text{trs}}S = 4.08 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ；中間相-室温相転移， $T_{\text{trs}} = 210 \text{ K}$ ， $\Delta_{\text{trs}}H = 206 \text{ J mol}^{-1}$ ， $\Delta_{\text{trs}}S = 0.98 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。いずれの相転移も過冷却を確認することができるので，一次相転移である。

橋本ら[3]の構造解析の結果によれば，室温相でも水素結合内の水素原子は秩序配列していることになる。一方で，橋本らは，水酸基の水素原子のみを選択的に重水素置換した試料の ^2H -NMRを行い，水素結合内の重水素が二極小ポテンシャル内で運動していると考えられる結果も報告している[1,3]。水素結合の方向だけが逆転した場合に格子振動にどれほど大きな変化が引き起こされるかは自明ではないが，振動エントロピーとして実験で決定された室温相と低温相のエントロピー差を生じるには多数の振動モードに比較的大きな変化が必要である。他方，このエントロピー差は，二極小ポテンシャルを考えた場合の秩序-無秩序転移としては自然な大きさである（ $R\ln 2 \approx 5.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ）。精密な実験による構造の再検討が必要と思われる。

以上のようにして得られた平衡に近いと考えられる試料の熱容量測定結果を図3に示す。中間相の温度領域198 K付近に階段状の温度依存性がある。低温相を経験していない試料を180 K付近まで冷却すると198 Kに比較鋭い熱異常が観測された（図4）。これまでに知られていない一次相転移が起こっている可能性がある。

参考文献

1. M. Mizuno, M. Hamada, T. Ida, M. Suhara & M. Hashimoto, *Z. Naturforsch. A*, **57**, 388 (2002)
2. M. Hashimoto, Y. Monobe, H. Terao, H. Niki & K. Mano, *Z. Naturforsch. A*, **53**, 436 (1998),
3. M. Hashimoto, M. Harada, M. Mizuno, M. Hamada, T. Ida & M. Hashimoto, *Z. Naturforsch. A*, **57**, 381 (2002).

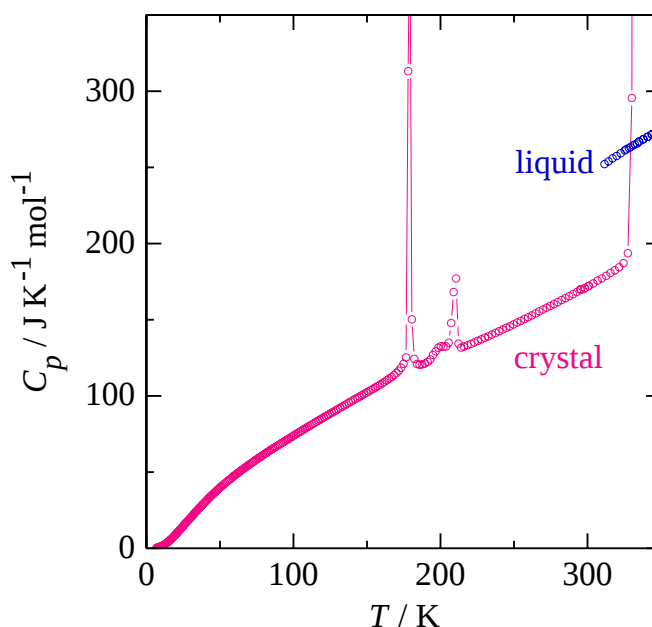


図3. 充分安定化した試料の熱容量.

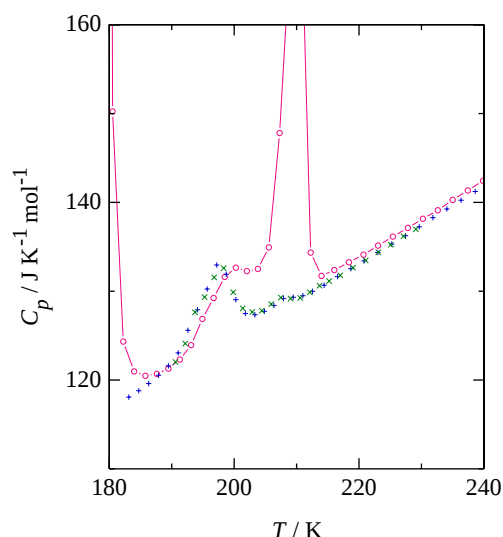


図4. 200 K付近の拡大図.