

樟脳の熱力学的研究

樟脳は右図に示すように、対称性の悪い分子からなるにもかかわらず、*d*体、*dl*体共に室温で六方晶系に属し、いわゆる配向無秩序結晶です。*d*体と*l*体は完全固溶を示し、光学活性をもった配向無秩序結晶として、これまで多くの研究が行われてきました。NMRなどの実験結果によりますと、分子の回転、拡散が十分に励起されていることが判ります。冷却しますと*d*体は一次の、*dl*体は高次の相転移を起こします。Schäferらは熱力学的測定と分光学的計算より、*d*体、*dl*体共に熱力学第三法則に従うと結論しています。

しかし、両者の低温相では顕著な振舞いの差が認められます。X線回折の結果から、*d*体は245Kで正方晶系に変化しますが、*dl*体の転移点以下では回折パターンに変化はありません。*d*体の誘電率は低温相に移ると急激に小さくなりますが、*dl*体では著しい誘電分散を示します。これらの事実は*dl*体の低温相にある種の乱れを残している可能性を示唆し、Schäferらの結論となじみません。

注意深く精製した*dl*体について、示差熱分析を行なったところ、意外な事実ができました(図1)。同じ速度で冷却した試料ですが、昇温速度によって転移温度に違いが出ます(A, B)。転移の低温側近傍でアニールしますと、その時間が長いほど、またアニール温度を次第に高温にずらすほど、転移点が連続的に上昇していきます(C~G)。アニール条件はC(205Kで10時間), D(同じく20時間), E(同じく33時間), F(209Kで1.6時間, さらに210Kで6時間), G(205Kで18時間, さらに208Kと210Kで12時間ずつ)です。Hは特殊なアニーリングで、後述の推論を確かめるために行なったものです。これだけのアニールによって、転移温度は10Kも上昇します。*d*体については何のアニール効果も示さず、正常に振舞います。

このような異常な挙動を理解するためには、

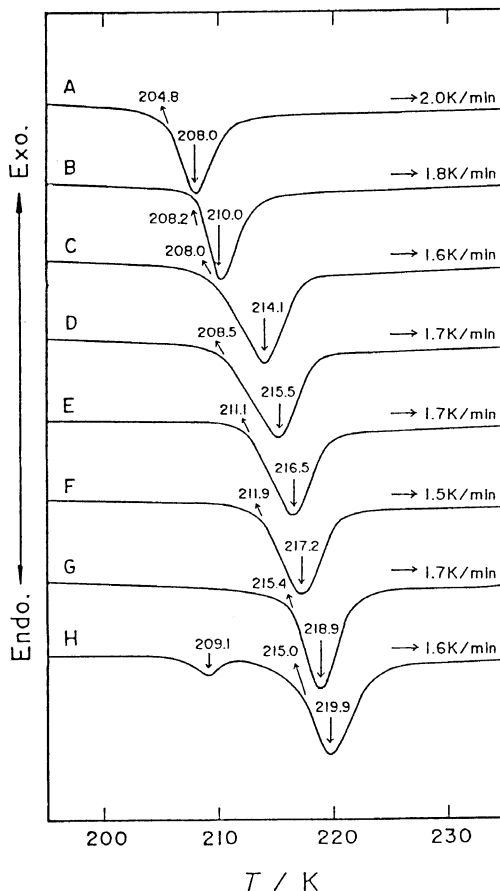
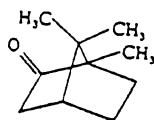


Fig. 1 DTA curves of *dl*-camphor with various thermal treatments.

*dl*体が*d*および*l*の2種類の光学異性体を1対1の割合いで含む固溶体であることを思い返す必要があります。*d*体を冷却する時は、通常の配向無秩序結晶のように配向の秩序化のみを考えればよいのです。*dl*体では転移点で隣接分子間の配向相関による部分的秩序化が失行し、その後でこれに見合った分子配置の秩序化が起ると考えられます。第二の過程には分子の拡散が必要で、長時間にわたるアニール効果が現われるものと考えられます。

これを模式的に示したのが図2です。点Cが仮想的な平衡転移点で、曲線bは分子の配向・

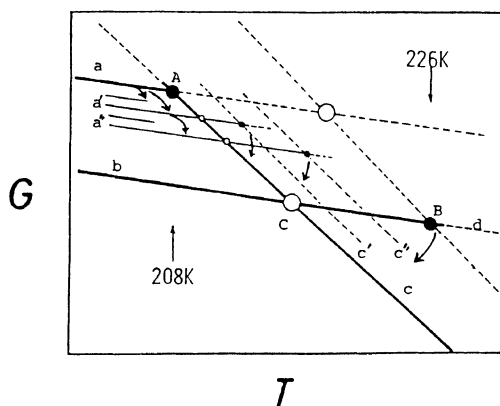


Fig. 2 Schematic diagram of Gibbs energy curves of *dl*-camphor

配置が共に秩序化した相、曲線 *c* は共に無秩序な相のギブズエネルギー曲線です。高温相を冷却して点Aに達すると、配向秩序化を起します。これは緩やかな拡散過程によって曲線 *a'*, *a''*...へと安定化していきます。転移点がどの試料でも一種類であることを考えると、分子配置は試料全体にわたって均一に進行し、従って *a* と *b* の間には無数のギブズエネルギー曲線があると考えられます。

熱容量の測定は*d*体、急冷した*dl*体、充分にアニールした*dl*体の3種類について行いました(図3)。*d*体についてはSchäferらの結果と良く

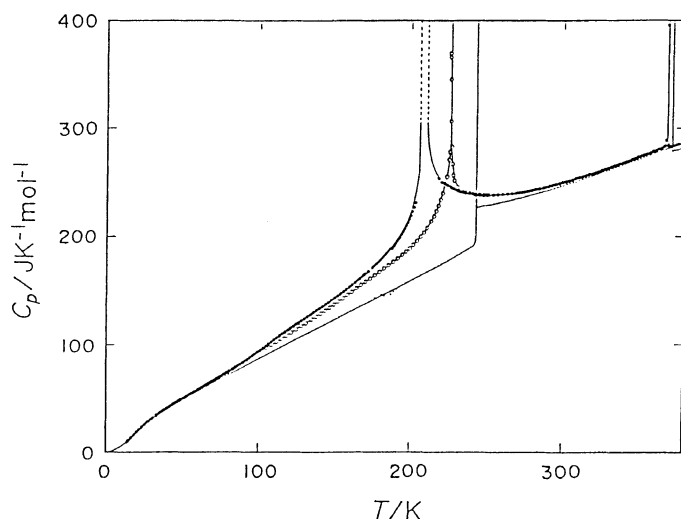


Fig. 3 Molar heat capacities of *d*-camphor (—○—), and of *dl*-camphor rapidly cooled (---●---) and well annealed (---○---)

一致します。彼等が報告した*dl*体の結果は本実験の急冷試料に対応するもので、転移点近傍での激しい発熱現象のため、平衡熱容量を測ることが極めて困難でした。発熱過程が実質的に消失するまで充分にアニールした試料では、Schäferらの結果と比較して低温相の熱容量が著しく小さくなり、また20K以上も高い転移点を示しました。詳細は省きますが、平衡転移温度は種々の実験事実より218.2Kと決定しました。また、急冷試料では誘電分散に対応して、70~100Kの温度域でエンタルピー緩和が観測されましたが、充分にアニールした試料ではそれが殆んど消失しています。

ループ計算によって*dl*体のエントロピーを計算しますと、急冷試料はアニール試料より1.6J K⁻¹mol⁻¹も大きいエントロピーを零ケルビンで取残していることが明らかとなりました。このように、普通に冷却しただけの*dl*樟脳は残余エントロピーをもち、エンタルピー緩和を示します。分子の配向秩序化と配置秩序化が、極めて異なった時間スケールで起こることに由来する新しいタイプの二成分系ガラス性結晶であり、類似の現象が他の光学活性体系についても観測されることが期待されます。アニールした*dl*樟脳がどのような秩序構造をとるかは、将来のX線回折の課題として期待されます。液体は分子配向と分子配置の2つの自由度が共に無秩序な状態で、理論的取扱いを困難なものにしています。この見地からしますと、*dl*樟脳の高温相は分子が格子点上に束縛されてはいるものの、2つの自由度が共に無秩序な状態で、複雑な液体の挙動を理解する上で格好の研究対象と考えられます。

参考文献

南雲宇晴, 松尾隆祐, 菅 宏,
第22回熱測定検討会(筑波),
D213(1986).