

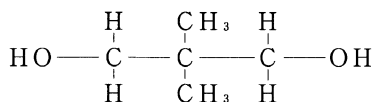
ネオペンチルグリコールの多形現象

実在結晶は様々の原因で理想的完全結晶からずれますが、物理化学的に興味深い非理想性の一つに様な無秩序性をもつ結晶があります。ここで無秩序性とは分子配向に幾通りもの可能性があることを意味し、一様とは結晶中の各分子が同等に無秩序であることを意味します。 NH_4Cl のラムダ転移が発見されたとき、このような現象は稀であると考えられましたが、その後多くの物質について無秩序構造が見出され、また秩序構造への変化としての相転移が盛んに研究されるようになって、今では固体物理化学の一つの大きい分野を成しています。またこれは物性論で構造相転移と呼ばれる現象とかなり重なり合います。

完全結晶と液体の間に存在する相を広い意味で中間相と呼ぶことがあります。中間相の研究は現象自体への興味が原動力となって進んで来ましたが、そのひとつである液晶は大きい応用分野を持つに至りました。本稿で取り上げる柔粘結晶も地味ながら蓄熱材料としての利用が考えられています。

さてネオペンチルグリコール (NPG) は次

の分子構造をもつ 2 価アルコールです。



ネオペンタン (すなわちテトラメチルメタン) の $-\text{CH}_3$ を $-\text{CH}_2\text{OH}$ で順次置換しますと、一般式 $\text{C}(\text{CH}_3)_{4-n}(\text{CH}_2\text{OH})_n$ ($n=0-4$) と書かれる五つの化合物が出来ますが、NPG はその中央に位置します。すべて置換するとペンタエリスリトールとなり、これは仁田らによる X 線構造解析と仁田、関、桃谷らによる熱化学的研究が極く早い時期に行われたことで注目すべき化合物です。

本研究では NPG の熱容量を 13 K から 373 K にわたって測定しました。その結果、予想しなかったことを含めて幾つかの興味深い事実が見出されたので以下に紹介します。

図 1 に実験の結果得られた熱容量曲線を示します。一見して二つの異常部分があります。低温ピークは 60.4 K に生じ、その転移エンタルピーは $(177 \pm 3) \text{ J mol}^{-1}$ 、転移エントロピーは

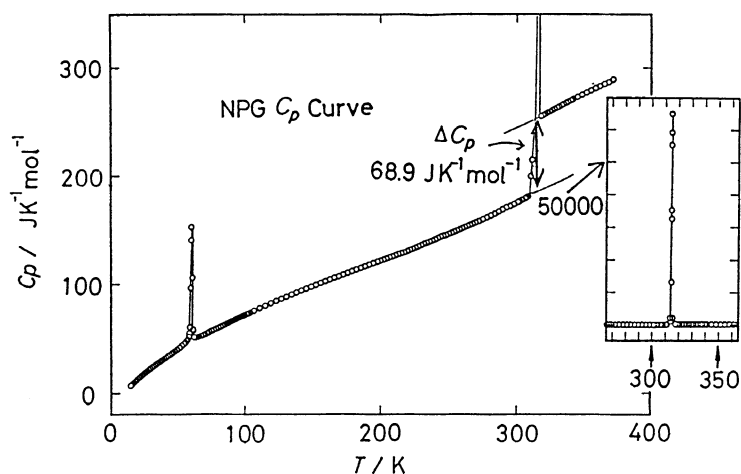


Fig. 1 Molar heat capacity of neopentylglycol.

(2.93 ± 0.05) $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ でした。また高温のピークは314.5Kに生じ、エンタルピーとエントロピーの変化は(12.52 ± 0.01) kJmol^{-1} と(39.81 ± 0.04) $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ と決定されました。(ここで誤差は2回および3回の測定の再現性にもとづく値です)。

これらの実験値とはじめに述べた分子配向の無秩序性はどのように関係するのでしょうか。まず、高温相の構造が知られていないので多くの柔粘結晶と同様に立方晶系に属すると仮定します。そうすると図2に示すように、分子の方向(電気双極子モーメントの方向)を矢印で表すことにすれば、立方体の中心から面の中心に向く6本の矢印で立方晶系の対称を満足する配置が出来ます。この無秩序性のエントロピーは $R \ln 6 = 14.9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であって、314.5Kで生じるエントロピー変化よりはるかに小さい値です。しかし矢印の端点を面心のまわりに対称的に分布させてやると、やはり立方対称を満足させることが出来ます。そうして無秩序性が最も高度に進んだ状態は同じく図2に示すとおり $R \ln (6 \times 8) = 32.2 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ のエントロピーを持つはずで、これはかなり実測値に近く、現実的モデルと言えるかも知れません。しかし、転移点で68.9 $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ もの大きい熱容量の変化が生じることに注目しなければなりません。この変化は相転移にともなって2.5~3 kJmol^{-1} ($=RT_c$)のエネルギーをもつ準位(あるいは分子配向と言うべきでしょうか)が多数出現することを意味しており、転移エントロピーの考察はその理解を必要とします。また分子内自由度も大きく寄与すると考えられます。なお $\Delta C_p = 68.9 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ を一定に保ちながら、高温相が過冷却すると、転移エントロピーと同じだけのエントロピーが失われる温度は170Kとなるはずで、現在のところガラス化の試みは成功していませんが、170Kはいわゆるカウズマン温

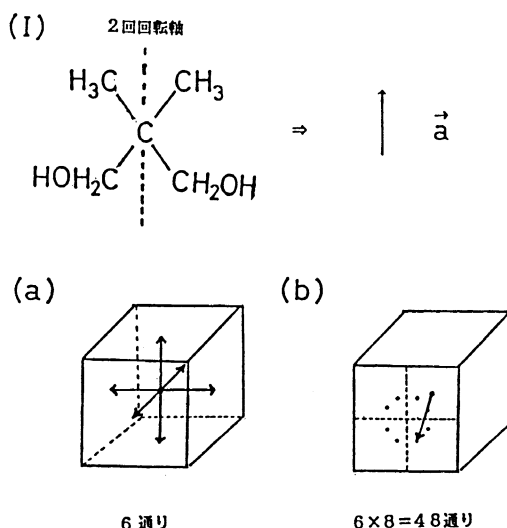


Fig. 2
Molecular orientation of neopentylglycol in the high temperature disordered phase.

度に相当します。

60.4Kの相転移は今回の測定で発見されたものです。室温相の構造に、水素結合による酸素4員環の存在が知られているので、この相転移はその環上における水素原子の動きと関係する可能性があります。しかし水素結合系では活性化エネルギーの大きさから考えて速度論的にこの温度で転移することは不可能であるとする考え方もあり、中性子回折等の今後の研究で明らかにされるべき問題です。

参考文献

構 良介, 松尾隆祐, 菅 宏, 第24回熱測定討論会(東京), 1270B(1988).