

1,3-ジメチルウラシル結晶とマロンアミド結晶の相挙動

周知のように、結晶性物質は精製過程の最終処理方法（溶液から、あるいは融体からの再結晶、昇華、また溶液からの場合は、溶媒の種類）によって異なる相に属する結晶を生成することがあります。一般に相が異ればそのエンタルピーも異なりますから、標準生成エンタルピー決定を目的とする熱化学的測定において、試料として用いる結晶の相の同定は不可欠です。ここでは、燃焼熱と昇華熱の測定を行って結晶と気相の標準生成エンタルピーを決めた標記の2物質について相関係の同定を熱分析的に行った研究結果を紹介します。

1,3-ジメチルウラシル

この物質の結晶を298Kから加熱して得られる融解曲線には図1に示す4種類のパターンが見られました。パターンAは最終処理方法（昇華、融液からの再結晶、アセトン、ベンゼン、エタノール、四塩化炭素、水溶液からの再結晶）のいかんによらず見られ、Bは融液からの再結晶とエタノールまたはベンゼン溶液からの再結晶によって得られた試料で見られました。AとBの398Kのピークに対応するエンタルピー変化は等しくなりました。（ $\Delta H_1 = 14.6 \pm 0.5$ kJ/mol）。397K以下のピークの形状には再現性が乏しいが、吸熱と発熱を差し引きした正味のエンタルピー変化は一定です。（ $\Delta H_2 = 3.9 \pm 0.2$ kJ/mol）。Cはアセトンあるいはベンゼン溶液からの再結晶による試料に稀に見られ、Dは融液からの再結晶による試料にしばしば見られ、またエタノール溶液からの再結晶による試料でも見られたことがあります。Dのピークのエンタルピー変化はAまたはBの高温側のピークのそれに等しく、またCのピークのエンタルピー変化（ $\Delta H_3 = 18.4 \pm 0.5$ kJ/mol）は ΔH_1 と ΔH_2 の和に等しいことが分かりました。

これらの結果から、パターンCの394KのピークとA、B、Dの398Kのそれは異なる結晶相の融解ピークでありパターンA、B、C、を

す結晶の298Kにおける相は同一で、A、B、の398Kの直下の相はパターンDを示す相と同一であると考えられます。後者をcr1、前者をcr2と名付けます。

398Kと394Kでは、液相とcr1、液相とcr2がそれぞれ平衡しており、従って $\Delta G = 0$ 、また、それらのエントロピー変化は上記の結果より、

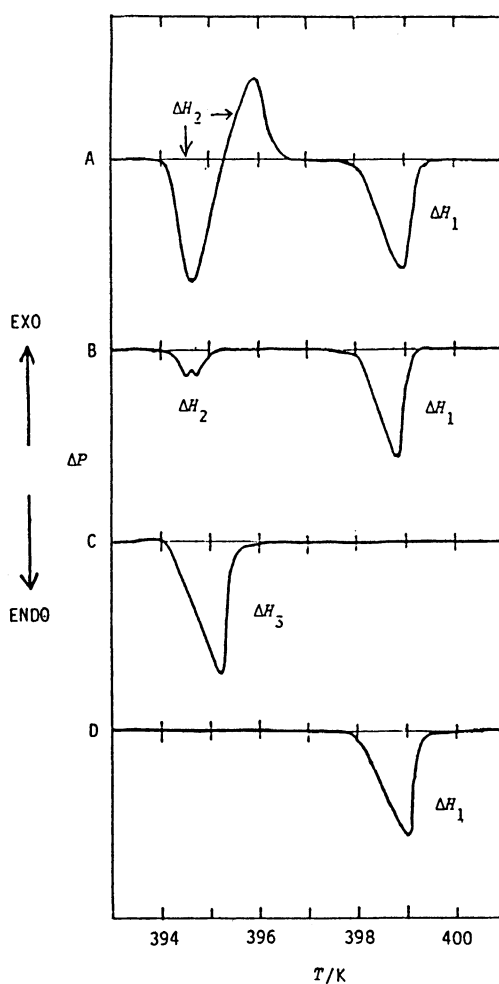


Fig. 1 Typical DSC curves in the melting region of 1,3-dimethyluracil crystals.

式： $\Delta_{\text{fus}}S = \Delta_{\text{fus}}H/T_{\text{fus}}$ を用いて算出した394 Kの $\Delta S (=46.7 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}))$ は398 Kの $\Delta S (=36.7 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}))$ より大であることが分かりました。一般に、 $(\partial G/\partial T)_P = -S$ ですから、融解温度では、 $\Delta_{\text{fus}}S = -\Delta(\partial G/\partial T)_P$ 、従って相crlのGibbsエネルギー曲線が394 Kで液相のそれと昇温方向で交差する角度は、相cr 2のGibbsエネルギー曲線が398 Kで液相のそれと昇温方向で交差する角度よりも大きくなります。これは相crlのGibbsエネルギー曲線が394 Kより低いある温度で相cr 2のGibbsエネルギー曲線と交差する可能性を示唆します。

以上の熱力学的議論を検証するために図1でパターンBを示した試料について、図2に示す一連の測定を行いました。この試料を396 Kにまで加熱した後、300 Kまで冷却すると、379 Kに発熱ピークが観測されました (Run 1)。そのエンタルピー変化の絶対値は ΔH_2 に等しくなります。この結晶を再び加熱すると、融解領域でパターンBが見られます。融液を結晶化した試料を383 Kまで冷却した後、再加熱するか

(Run 2)、300 Kまで冷却し (この間に発熱の転移は起こらなかったとします)、直ちに再加熱するか (Run 3) した場合は、398 K以下の温度では融解ピークは見られません。また、Run 2またはRun 3で融液から再結晶するときのエンタルピー変化の絶対値は ΔH_1 に等しくなります。以上の結果から、明らかに相crlとcr 2は379 Kで相平衡状態にあります。実際には相転移は加熱方向では実現されず、また融液から再結晶した試料では冷却方向でも容易には起りません。これらはいずれも速度論的な理由によるものと考えられます。融液からの再結晶試料でも90 Kまで急冷すればcrlからcr 2への転移を促進できます。

以上の実験結果に基づいて描いた模式的なGibbsエネルギーおよびエンタルピー曲線を図3(a)に示します。相crlは379 Kから398 K間での安定相、相cr 2は379 K以下での安定相ですが、379 Kの相転移は加熱方向では全く実現せず、冷却方向でも融液から単变的に生成した相crlからの場合以外は容易に実現しません。相crlの融解温度は398 K、cr 2のそれは394 Kで、準安定相cr 2は394 Kの融解と同時に、あるいはそれに引き続いて直ちに、液体から相crlに単变的に転移し、更に398 Kで最終的に融解します。これが図1のパターンB、Aであり、何らかの理由で単変転移が起こらなかった場合が、C、相crlが298 Kまで過冷却した場合がDです。以後の熱力学的測定には真空昇華を最終処理過程とした試料を298 Kで安定相にあることを確認のうえ、使用しました。

マロンアミド

真空昇華を最終精製過程とする試料を298 Kから加熱する393 K付近に小さい巾が広い吸熱ピーク ($\Delta H = 1.9 \text{ kJ}/\text{mol}$)が観測され、443 Kで融解しました ($\Delta H = 35.8 \text{ kJ}/\text{mol}$)。393 K以上に加熱した試料は、冷却後再加熱しても、393 Kに吸熱ピークを示しません。試料の最終処理は真空昇華ですから、試料中の不純物としての水分の蒸発がこのピークの原因と考えることは出来ません。また、融液から再結晶した試料は298 Kから加熱すると435 Kで融解します。 ($\Delta H = 29.8 \text{ kJ}/\text{mol}$)。以上の結果より、次の

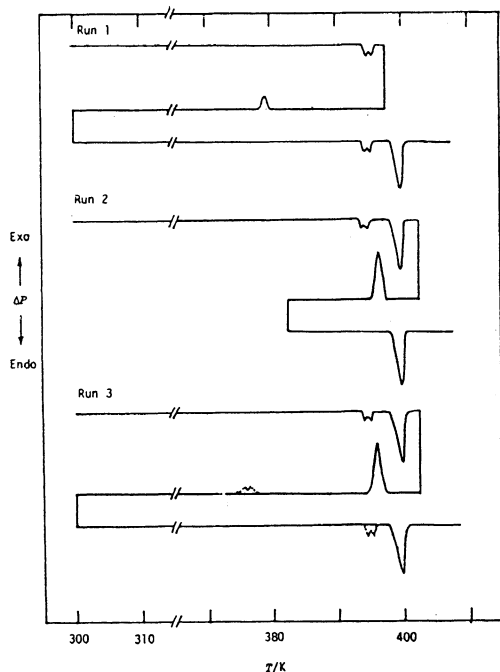


Fig. 2 Variation of melting behaviour of 1,3-dimethyluracil crystal caused by change in thermal history.

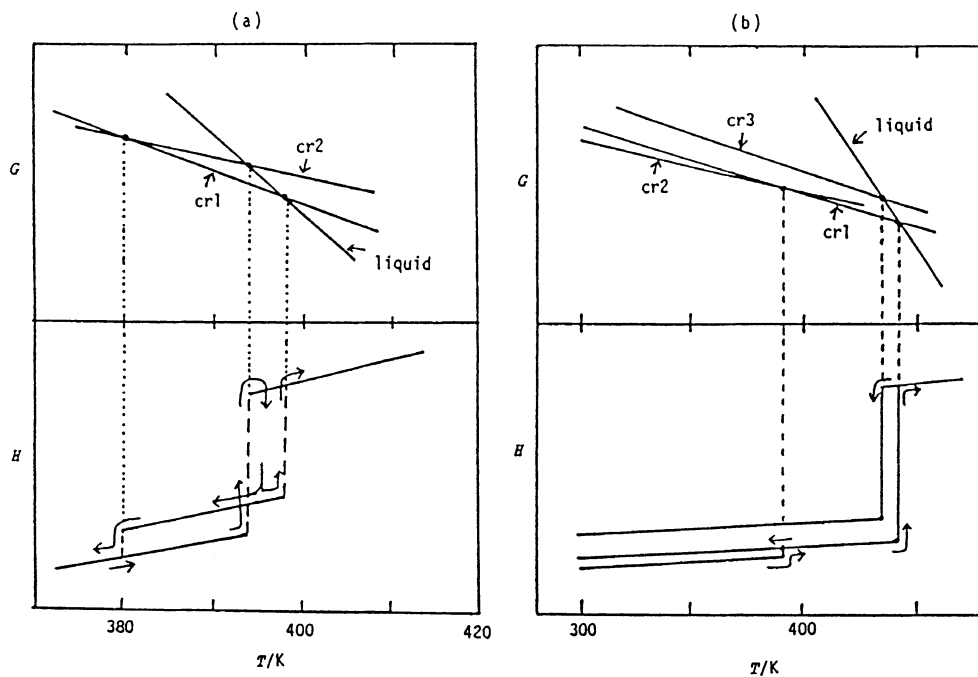


Fig. 3 Schematic Gibbs energy and enthalpy vs. temperature curves of (a) 1,3-dimethyluracil and (b) malonamide crystals.

ことが分かります。①真空昇華で得た試料298 Kで安定相 (cr 2) にある。②393 K以上に加熱した試料 (相cr1)は冷却しても、相cr 2に容易に転移せず、過冷却し、298 Kでは準安定相となる。③融液から再結晶した試料は298 Kでもう一つの準安定相 (cr 3) にある。これらの相の相互関係を図 3 (b)の模式的なギブズエネルギーおよびエンタルピー曲線に示しました。

この物質の蒸気圧が極めて低く、昇華エンタ

ルピーの精密測定には393 K以上の温度が必要であり、相cr 2が298 Kでは短時日内には事実上相cr1に転移しないことを考慮して、408 Kで熱処理した準安定結晶を燃焼熱と昇華熱の測定に使用しました。

参考文献

M. Sakiyama and A. Imamura, *Thermochim. Acta*, in press.