

マロン酸結晶の相転移

マロン酸は2価カルボン酸の中で最も簡単なものの一つですが、マロン酸エステルが種々のカルボン酸の合成に利用されたり、マロン酸自身がクエン酸回路の一段階を阻害することから、有機化学や生化学の分野において非常に重要な物質となっています。特にその反応については、さまざまな角度から膨大な数の研究がなされています。しかし、マロン酸そのものの物性、特に結晶における相転移については、まださほど研究されていません。

マロン酸は360 K (I相-II相) と48 K (II相-III相) で結晶間相転移を起こします。II相の構造はX線構造解析によって調べられており、三斜晶系(空間群 $P\bar{1}$, $Z=2$)であることが知られています。分子は水素結合により c 軸方向に連結されていますが、水素結合は隣り合う2分子のマロン酸のカルボキシル基を結びつけており、その部分はリングを形成しています。対称心はリングの中央に位置し、II相では水素結合の距離や角度の異なる2種類のリングがあり、これらは互いにほぼ垂直な関係にあります。

II-III転移については、既に赤外・ラマン分光法による研究がなされており、III相の構造および相転移の性質について次のような点が指摘されました。まずII相において成り立っている赤外・ラマンスpekトルの交互禁制律がIII相においても成立していることから、III相の空間群はII相と同じく $P\bar{1}$ である、ということ。次に分子内振動、特にカルボキシル基の関係したモードがIII相において分裂することから、III相の単位胞はII相の2倍の大きさを持っていることが推察されました。更にソフトモードが観測されたことから、この転移は変位型であると考えられました。近年、マロン酸- d_4 (転移温度366 K, 57 K) の中性子回折実験により、III相の結晶構造は空間群 $P\bar{1}$, $Z=4$ で a 軸がII相の2倍の長さを持っていることが確認されました。

I-II転移については、赤外・ラマンスpekトルにおいて、II相では2つの振動数に分かれ

ていたカルボキシル基の振動モードがI相では1つになってしまうことから、II相では非等価であった2種の水素結合のリングがI相では等価になる、といわれています。そしてI相の空間群として、 $C2/c$ が提唱されていますが、X線および中性子回折による確認はまだ行われていません。

このように、マロン酸結晶の相転移は、これまでに分光学的な方法でしか研究されていません。そこで、まず低温側の転移の熱力学的性質を調べるため、15-300 Kの温度領域において断熱型熱量計による熱容量測定を行いました。

図1にマロン酸の熱容量を示します。47.3 Kに一次相転移が観測されました。転移部分の拡大図を図2に示します。転移点付近は計7回測定しましたが、そのうちの4回(白印のもの)の結果は良く一致しました。一方、残り3回の測定で転移点の2-5 K上から急冷すると、II相は過冷却し(黒印のもの)、しかも到達最低温度によって過冷却する割合が急激に変化することが見出されました(表1)。

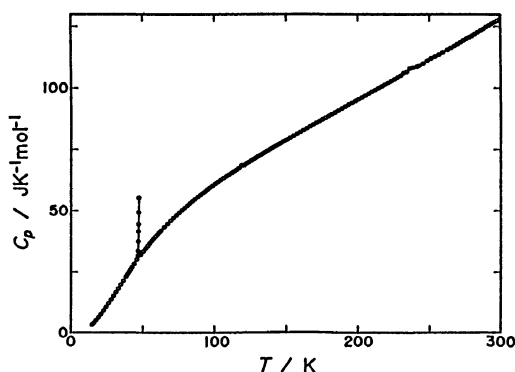


Fig. 1 Heat capacity of malonic acid.

表1に各測定シリーズごとの転移エンタルピーと転移エントロピーを示します。上段の4シリーズにおいて良好な再現性が見られます。転移エントロピーが $0.32 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と小さいことから、II-III転移は秩序-無秩序型ではなく変位

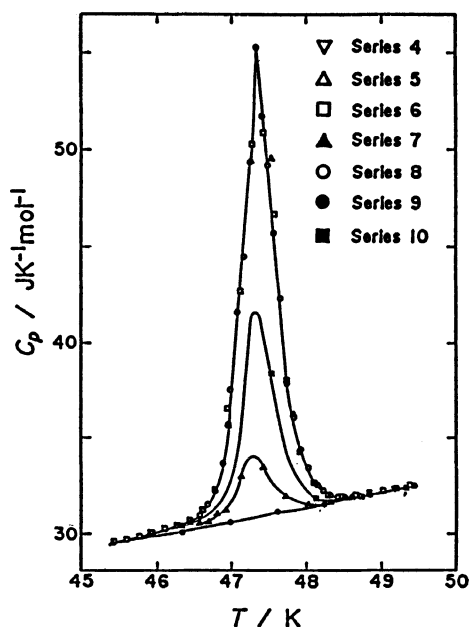


Fig. 2 Heat capacity of malonic acid near the III–II phase transition under different pre-cooling conditions.

型であると考えられ、これは赤外・ラマン分光の結果を支持するものとなりました。

表1の右の列は、各測定シリーズにおいてII相からIII相に転移した割合で、それぞれの転移エンタルピーを全熱解析(シリーズ4)で得られた値14.97 Jmol⁻¹で割って求めたものです。測定前に急冷したシリーズ(6, 7, 9, 10)における x_{III} と到達最低温度との関係を図3に

Table 1 Thermodynamic quantities of the III–II phase transition and fraction of the phase III in each series of measurement.

	T^*/K	$\Delta_{trs}H / Jmol^{-1}$	$\Delta_{trs}S / JK^{-1}mol^{-1}$	$100x_{III}$
Series 4 (a)	12.62	14.97	0.315	100
Series 5	42.74	14.71	0.311	98.3
Series 6 (b)	43.50	14.70	0.311	98.2
Series 8	32.14	14.81	0.314	99.0
Series 7 (b)	44.58	2.72	0.058	18.2
Series 9 (b)	44.93	0.58	0.013	3.8
Series 10 (b)	44.27	8.18	0.174	54.7

T^* represents the lowest temperature to which the crystal was precooled before each measurement.

(a) Long heating run or "enthalpy run".

(b) Series of the measurement of the sample rapid-cooled before the measurement.

示します。このようにある温度範囲にわたって二つの相が共存する現象は、明らかにGibbsの相律に反するものです。しかし同じような現象は $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3D_2O$, $(NH_4)_3[AlF_6]$, $(CH_3NH_3)_2[TeCl_6]$ の熱容量測定においても報告されています。ここで得られた結果はII–III転移そのものの性質を強く反映しており、この現象を説明するに当たってはまず、この転移に関するさまざまな角度からの情報が必要である、と思われます。

高温側のI–II転移については、DSC測定により大きな転移エンタルピー(1.47 kJ mol⁻¹)を持つことが知られており、その転移

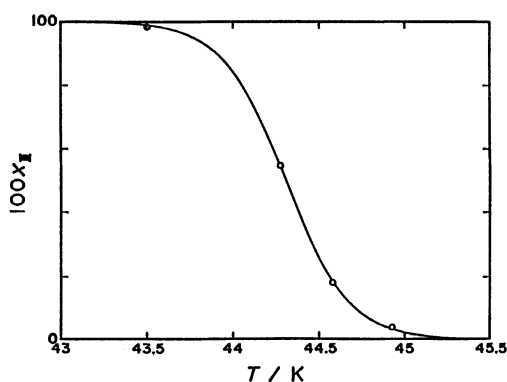


Fig. 3 Fraction of the phase III vs. the lowest temperature to which the crystal was precooled.

エントロピー(4.08 JK⁻¹ mol⁻¹)から、この転移は秩序–無秩序型であることが予想されます。今後I–II転移についても、熱容量測定により転移の熱力学的性質を明らかにする予定です。更に、誘電率測定並びに重マロン酸に対しても同様の測定を行い、二つの相転移の機構の考察を試みる所存です。

参考文献

深井真理, 松尾隆祐, 菅 宏, 第25回熱測定討論会(大阪), 1104 (1989).