

ネオペンチルグリコール- d_{12} の熱容量

化学式 $C(CH_3)_{4-n}(CH_2OH)_n$ で表わされる一連のポリアルコールは、秩序相-柔粘性結晶相間の相転移現象を示すことが以前より知られていました。また、本レポートNo.9で報告した様に、ネオペンチルグリコール (NPG, $n=2$) については、柔粘性結晶相への相転移のさらに低温側の60.4 Kに一次相転移が存在することが明らかになっています。このNPGだけが持つ相転移を当初、水素結合系中の水素原子の位置の秩序化に伴うものと考えていました。そこで、水素原子位置の変化の様子を調べるために中性子回折による構造解析を以前より計画していました。このたび三菱瓦斯化学㈱のご好意により、NPGの完全な重水素化物であるネオペンチルグリコール- d_{12} を入手する機会に恵まれたので、中性子回折の実験を行いました。その結果、80 K付近に格子定数の不連続を伴う一次相転移が観測されました。ところが、水素原子位置の秩序化が観測されるだろうという予想に反して、この相転移の上下の相で水素位

置は固定していたのです。なおこの実験はRutherford Appleton LaboratoryでW. I. F. David博士らと共に行われたものです。また、同試料の熱容量測定を行ったところ、転移温度に極めて大きな同位体効果が観測されました。このレポートでは、この二つの実験結果を併せて報告します。

今回の中性子回折の実験によって、この結晶の属する空間群 ($P2_1/n$) は転移の上下でおなじであること、高温相も低温相も秩序結晶であることが判りました。高温相で水素結合系が酸素の四員環を形成している様子が図1に示した様に定められたのです。この結果より、この相転移は水素結合系の秩序化に伴う相転移ではあり得ず、変位型の相転移であろうと考えられます。

図2に断熱型熱量計による測定で得た熱容量の全体図(比較の為NPGの熱容量も載せました)を示します。76.0 Kと311.8 Kに一次相転移が観測されました。転移エンタルピーを決定するには格子部分の熱容量を見積る必要があります。

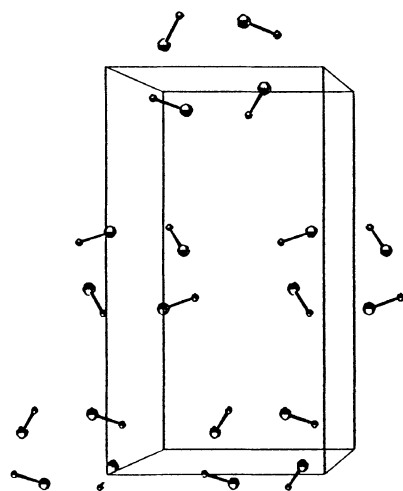


Fig. 1 Hydrogen bond network of NPG- d_{12} in the room-temperature phase determined by neutron diffraction at 100 K. The larger and smaller circles represent the deuterium and oxygen atoms, respectively.

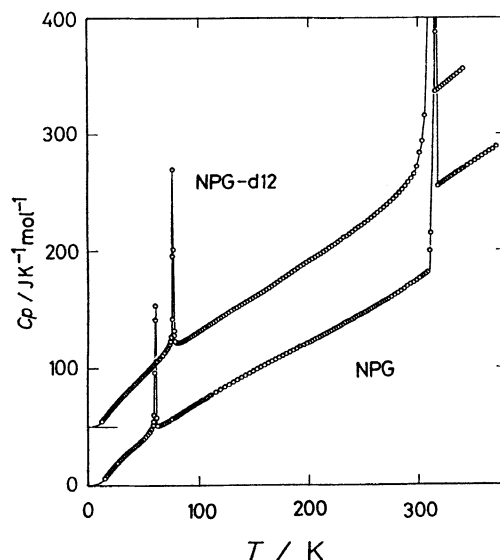


Fig. 2 Heat capacities of NPG and NPG- d_{12} .

Table. 1 Thermodynamic quantities pertaining to the phase transitions.

Substance	T_{trs} K	$\Delta_{trs}H$ kJmol ⁻¹	$\Delta_{tr}S$ R	ΔC_p JK ⁻¹ mol ⁻¹	Ref.
transition					
NP	140.0	2.577	2.21	9.3	[1]
NPA	235.2	4.332	2.22	10.82	[*]
NPG	60.4	0.177	0.352		[2]
	314.5	12.50	4.70	68.9	
NPG-d ₁₂	76.0	0.259	0.409		[*]
	311.8	11.91	4.59	65.5	
NPT	358.2	21.24	7.13	108.2	[3]
PE	461.6	41.38	10.78	56.4	[4]
fusion					
NP	256.5	3.256	1.527		[1]
NPA	331.1	3.928	1.427		[*]
NPG	398	4.7	1.19		[5]d
NPG-d ₁₂	393	3.6	1.11		[*]d
NPT	474	4.7	1.19		[3]d
PE	531	5.0	1.15		[5]d

- [1] J. G. Aston and G. H. Messerly (1936). [2] R. Kamae, T. Matsuo and H. Suga (to be published).
 [3] K. Suenaga, T. Matsuo and H. Suga (1990). [4] Zhi Ying Zhang and Meng Lin Yang (1989).
 [5] E. Murrill and L. Breed (1970). [*] this work. d means DSC data.

ます。そこで、ネオペンタンとペンタエリスリトールの分光学的研究の文献値から分子内運動のエネルギーレベルとその多重度を見積り、熱容量を計算しました。ここでメチル基の回転に伴う熱容量の計算では、ポテンシャルの高さの文献値と構造より求めた慣性モーメントを用い、 $\cos 3\theta$ に比例するポテンシャルを仮定しました。文献値よりの推定が難しい5個の分子内自由度と6個の格子振動の自由度は、3個のデバイ温度と8個のアインシュタイン温度に換算して考え $C_p - C_v$ の補正值と共にパラメータとして取扱い、測定値を最小自乗近似することにより格子部分の熱容量を求めました。76.0 Kの転移エンタルピーを求めるときには、12 Kから110 Kの熱容量の測定値を用いて格子部分の熱容量を見積りました。また、311.8 Kの転移に対しては、311.8 K以下では12 Kから281 Kの測定値を用いて最小自乗近似をし、358.2 K以上では250 Kから340 Kの熱容量を直線近似して格子部分の熱容量としました。こうして求めた転移エンタルピーは各々0.259 kJmol⁻¹、11.91 kJmol⁻¹となりました。また転移エントロピーを、転移エンタルピーを転移温度で割ることにより各々3.40 J K⁻¹mol⁻¹、38.20 J K⁻¹mol⁻¹と求めました。相転移点の上下において観測された熱容量の不連続は、65.5 J K⁻¹mol⁻¹でした。これらの転移に伴う熱力学量の変化は、この系列の他の化合物での値と共に表1に載せてあります。311.8 Kの相転移は、NPGにおいて314.5 Kに観測された相転移とよく似た熱力学量を持つ

ています。問題の76.0 Kの相転移ですが、これは一次転移であること、そしてほぼ等しい転移エントロピーを持つことから、以前NPGの熱容量測定で60.4 Kに観測された相転移と同じ性格のものと考えられます。通常、転移温度が重水化によって15.6/60=25%も変化すれば、水素結合系の秩序-無秩序型の相転移と推測されます。しかしながら、この転移は中性子回折の結果より水素結合系の関係した相転移ではあり得ないのです。この様に、極めて大きな同位体効果が水素結合系とは関係のない機構で起こるという現象は他に例がありません。さらに0.4 Rの転移エントロピーも、変位型の相転移にしてはかなり大きい値で、中性子回折が明らかにした僅かな構造変化から生じるとは考えにくいのです。この様に、変位型と推定されながらまるで秩序-無秩序型相転移で期待される熱力学量の変化と、極めて大きな同位体効果を示す相転移はどのような機構を持っているのでしょうか。現段階では、転移の前後で運動モードが劇的に変化しているのだろうと推測する他ありません。当面の問題であるこの同位体効果が、どの水素に関係しているかという課題に対しては、NPGの一部置換体であるNPG-d₂ [C(CH₃)₂(CH₂OD)₂] やNPG-d₁₀ [C(CD₃)₂(CD₂OH)₂] の相転移の研究が有用な情報をもたらすことでしょう。

参考文献

末永圭司, 松尾隆祐, 菅 宏, 第26回熱測定討論会(大阪), 1113A (1990).