

酢酸スカンジウムの低温における熱物性

酢酸スカンジウム $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ は、金属イオンが橋かけ構造を持つ三つの酢酸イオンにより互いに結ばれて一次元ポリマーを形成します(図1)。そして、それらが円柱の最密充填のように配列することで六方晶となることが知られています。空間群は $P6_3/mcm$ 、格子定数は、 $a=791.1\text{pm}$ 、 $c=886.6\text{pm}$ で、 $Z=2$ です。配位子である酢酸イオンの中の各メチル基は、カラムの外側へ向かってのびていて、カラム間にはメチル基同士の弱い相互作用が存在することが期待されます。一般に酢酸イオン中のメチル基は、他のカルボン酸誘導体やアルキル基中のメチル基よりも、 C_3 軸回りの回転運動に対するポテンシャル障壁が小さいことが知られており、本物質においても極低温でのメチル基のトンネル回転の可能性があります。興味ある極低温における熱容量測定に先立って、今回は、13–300 Kにおける熱容量を測定しました。この際、期せずして相転移が発見され、これについて考察しました。この物質の相転移は構造から考えてほぼ純粋にメチル基同士の相互作用によって誘起されるものであるという点で興味深いものです。

試料は、市販の $\text{Sc}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ を酢酸水溶液から再結晶することにより精製しました。得られた試料は一昼夜真空乾燥を行い、恒量に達することを確認しました。熱容量測定は断熱型熱量計により、13–300 Kの間で行いました。

図2に熱容量の結果を示します。59.0 Kに一次相転移、167.0 Kに高次相転移が観測されました。高次相転移付近の拡大図を図3に示します。一次相転移付近の測定は2回行い、後述するように良好な再現性を得ました。高次転移付近は、約0.2 K間隔で測定を行いました。転移に関する熱力学量を求めるために温度の多項式で正常熱容量を定めました。

このようにして算出した転移エントロピー及び転移エンタルピーの結果を表1に示します。転移エントロピーの大きさから、いずれも秩序-無秩序転移と考えられます。図1に示す結晶構造において、各メチル基は二つの直交する鏡映面の交線上に位置します。このサイトの対称性と、メチル基自身の3回対称性を考慮すると、各メチル基は少なくとも2通りの等価な配向をとりうると考えなければなりません。酢酸スカンジウム 1 モル中に三つの酢酸イオンがあるの

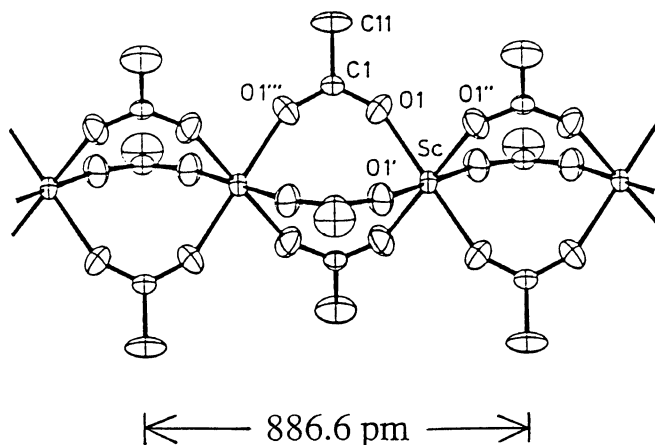


Fig. 1 A part of the chain structure of scandium (III) acetate (R. Fuchs and J. Strehle, *Z. Naturforsch. B*, 39, 1662 (1984)).

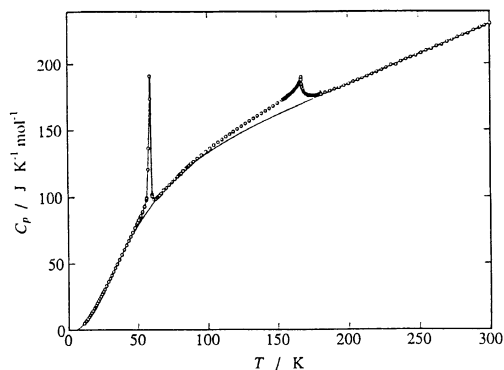


Fig.2 Molar heat capacity of scandium (Ⅲ) acetate.

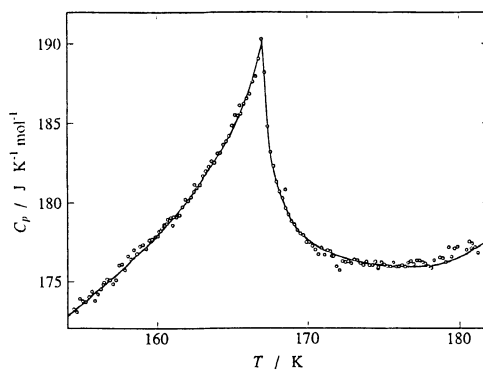


Fig.3 Molar heat capacity of scandium (Ⅲ) acetate near the higher order phase transition.

Table 1 Thermodynamic quantities of the phase transitions in scandium(Ⅲ) acetate

	T_{tr}/K	$\Delta_{tr}H/Jmol^{-1}$	$\Delta_{tr}S/JK^{-1}mol^{-1}$
一 次 転 移	59.0	シリーズ 1 233.61 シリーズ 2 233.65	4.095 4.092
高 次 転 移	167.0	542.06	3.822

で、各々の酢酸イオン中のメチル基が独立に回転していると仮定すれば、高温相における配向エントロピーは $R \ln 2^3 \approx 17.3 J K^{-1} mol^{-1}$ となることが期待されます。これは、一次転移と高次転移の両方の転移エントロピーを加えたものよりはるかに大きく、より立ち入った考察が必要であることを示しています。

この物質の構造が比較的単純であることから、正常熱容量の計算をより信頼性の高いものにすることが可能と考えられますが、実際には赤外吸収スペクトルや遠赤外吸収スペクトルを基に全ての振動モードを同定するのは困難です。ま

た、メチル基の水素を重水素化した酢酸スカンジウムについての熱容量測定も行う予定です。これは、もし相転移にメチル基同士の相互作用が深く関わっているならば、転移点がずれるなどの変化を確認できるはずだからです。更には低温相における中性子散乱実験で、低温相における構造解析を行うことで相転移の機構に関する知見が得られるものと期待されます。

参考文献

太田陽介, 松尾隆祐, 菅 宏, 第27回熱測定討論会(京都), 1211A (1991).