

ネオペンタン誘導体の熱的性質

物質の集合状態には固体、液体、気体の3状態があり、固体はエントロピーと熱エネルギーの小さい状態、気体はそれらが大きい状態、そして液体はその中間に位置すると熱力学的にいうことができます。このような変化は非常に多数の分子の集まりに備った極めて一般的な性質にその源をもっています。すなわち、多数の分子は許されるならば、出来る限りばらばらに、勝手気ままに行動しようとし、そしてできるかぎりエネルギーの低いところにながく留まろうとします。この相反する傾向の結果として相変化が生じると大ざっぱに言うことが出来ます。気ままに振舞いながら、易きにつきたがり、ときどき革命をおこす。なんだか人間社会のことを言うようですが、しかし他にも我々が多数の粒子の集まりであることを示す証拠があります。ライバル電鉄の一方が運賃を10パーセント値上げしました。その電鉄会社の収入は10パーセントだけ増えるでしょうか・そうはなりません。なぜなら乗客の一部は多少の不便を我慢してもう一方の電鉄に乗りかえるからです。つまり値上げの被害をできるだけ少なくする方向に皆の行動が変わります。これは庶民のささやかな抵抗と呼ばれる現象ですが、熱力学ではル・シャトリエーブラウンの法則として知られています（もっとも、現実には各社一斉に値上げをしますので、ささやかな抵抗でさえもそのままの形で目にすることはありません）。

さてエネルギーとエントロピーの拮抗は固相転移にも当てはまります。そして固相においては、気相とちがいで、分子は互いに接しています。

また液相と違い、結晶格子の周期性が分子の自由を強く制約します。そのようなわけで、固相転移は分子間相互作用を微妙に反映する興味深い現象です。

ネオペンタンと言う分子があります。炭素原子を中心にして4つのメチル基-CH₃が4面体的に結合したものです。この丸い形をした分子は柔粘結晶（結晶でありながら分子は激しく

回転運動している）を作ります。結晶であるけれども柔らかいので柔粘結晶と呼ばれます。回転状態は隣接分子の引力を幾分断ち切ることになるので高いエネルギーをもつ状態です。それと同時に分子の向きが自由であることで大きいエントロピーをもちます。低温では分子の回転（方向の無秩序性）が止まり、エネルギーとエントロピーがともに低い状態へと変化します。ネオペンタンのメチル基をメチロール基-CH₂OHで順次置換すると分子は局部的に極性となり、また水素結合をすることができるようになります。それらは低いエネルギー状態を可能にします。エントロピーについても変化があります。二つのメチル基を入れ換えても新たな状態が出現することになりませんが、メチル基とメチロール基を入れ換えると別の状態ができます。原子の同一性という量子力学的な事柄がここでは物質のエントロピーに関与します。同じことがメチル基自身の回転についてもいえます。図1に1, 2, および3置換体の熱容量曲線を示します。NPAはネオペンチルアルコールC(CH₃)₃CH₂OH, NPGはネオペンチルグリコールC(CH₃)₂(CH₂OH)₂, NPTはネオペンタントリオールC(CH₃)(CH₂OH)₃の略号です。NPGの60K付近の異常については1988年版で述べました。NPTについてもすでにのべました(1989年版)。NPAには二つの不連続が見られます。230K付近のものは正常の結晶相から柔粘相への転移です。また320Kの不連続は融解によるものです。NPGとNPTでは融点はこの図の範囲外にあります。これら三つの化合物にネオペンタン、C(CH₃)₄とペンタエリスリトール(PE), C(CH₂OH)₄を加えて五つの化合物はすべて柔粘結晶相を持ち、またその転移温度が-CH₂OH基の数に並行して上昇することがわかりました。これは分子間相互作用、とりわけ水素結合の効果を系統的に表すと考えられます。図2に置換効果とその数値的解析の一例を示します。この図はNPAからPEにいたる化合物の

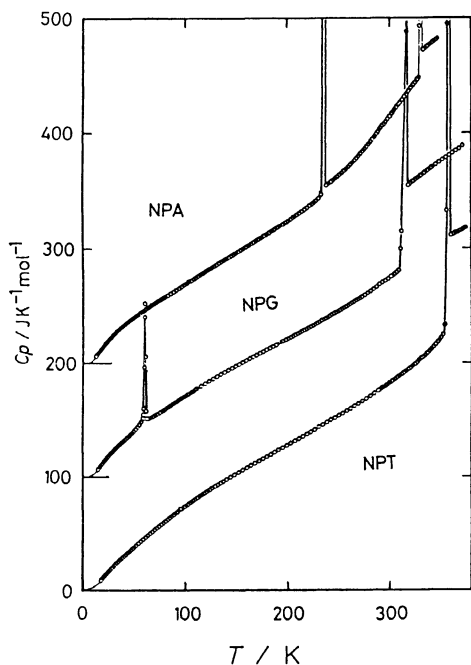


Fig.1 Heat capacity curves of neopentyl alcohol, neopentyl glycol and neopentane triol.

柔粘相への転移エントロピーを転移温度に対してプロットしたものです。転移エントロピーには結晶軸に対する分子全体の配向による部分と分子内回転による部分があり、前者は結晶の対称性から計算できます。このプロットは後者すなわち分子内自由度のエントロピーの実験値を $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基一つあたりに換算して示します。その意味するところは $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基の数が増えるにつれて、転移温度が上昇するばかりでなく、分子内エントロピーが増大してから転移が起こるということです。また理論曲線はエネルギー差 14kJ/mol ($=1700 k_B K/\text{mol}$)、縮重度比 $1:33$ のショットキー型エントロピーを表します。

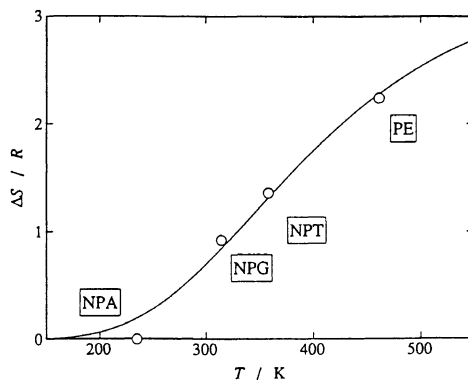


Fig.2 Entropies of the transitions from the brittle to plastic crystals of neopentyl alcohol, neopentyl glycol, neopentane triol and pentaerythritol. The intramolecular components per methylol are plotted.

このように異なる化合物の性質が一本のショットキー曲線で表されるのは興味深いことです。図1に見られる転移温度での熱容量の不連続値も同じ理論曲線の微係数で表現できることがわかりました。

以上の議論で協同現象性を考慮しませんでした。柔粘相への相転移が1次転移であることからこれは妥当なことと言ってよいでしょう。しかし高次転移や臨界現象では協同現象性と揺らぎを考慮にいれなければなりません。そして、そこでは人間社会との対応はもっと精緻な、うがったものとなると思われます。

参考文献

末永圭司, 松尾隆祐, 菅 宏, IUPAC

Conference on Chemical Thermodynamics, Como, Italy, August (1990).