

p-メチルベンジルアルコールの相転移

パラ位をハロゲンやメチル基で置換したベンジルアルコールは室温で水素結合の一次元鎖を含む結晶構造をとります。橋本らによれば、水素結合中の水素原子は室温では秩序化しているが、冷却すると結晶の空間群、単位格子を基本的に保持したまま 200 K 付近で相転移を起こし、水素結合の方向が逆転するとされています (M. Mizuno *et al.*, *Z. Naturforsch. A*, **57**, 388 (2002), Fig. 1). これは分極の反転を伴うこととなりますが、実際、ハロゲン置換体ではこの相転移に際して大きな誘電異常が観測されています。この相転移は一次相転移で、試料の熱履歴に大きく依存した振る舞いがあるといえます。さらに室温相 (RTP) と低温相 (LTP) の間に中間相が現れる可能性も指摘されていて、平衡相挙動に関心が持たれます。今回、取り上げるメチル置換体は、単位格子中に結晶学的に非等価で (分子配向方向も含めて) 方向が逆の 2 種類の水素結合鎖が存在しますが、これまでに報告されている相転移挙動は基本的にハロゲン置換体と同じです (M. Hashimoto *et al.*, *Z. Naturforsch. A*, **57**, 381 (2002).). 今回は報告されている大きな熱履歴依存性の解明を主な目

的として、断熱型熱量計による精密熱容量測定により平衡相転移挙動の解明を試みました。

市販の試薬を 30℃ で真空昇華し精製して測定に用いました。測定に用いた試料の純度は部分融解法により 99.95 mol% (純物質の融点: $T_{\text{fus}} = 331.87 \text{ K}$) と決定されました。

室温から冷却した試料について 80 K から昇温方向で測定を行うと、120 K 以上で顕著な発熱が観測されました。発熱速度が最大となる 160 K 付近で長時間のアニールを行い、挙動を確認しました。Fig. 2 に結果の一例を示します。縦軸が通常とは異なり対数目盛であることに注意してください。これまでの報告に従えば 210 K 以上が室温相、180 K 以下が低温相と考えられます。41 h のアニールでは不足であることがわかります。41 h と 95 h のアニールの結果を比較すると、室温相と低温相の見かけのエンタルピーはほぼ同じですが、中間相から室温相への (見かけの) 相転移エンタルピーは約 4 倍も異なっています。アニールと測定を繰り返した結果、160 K 付近で約 60 h 以上のアニールを行えば相転移挙動はほぼ一定となることがわかりました。いずれの相転移も一次相

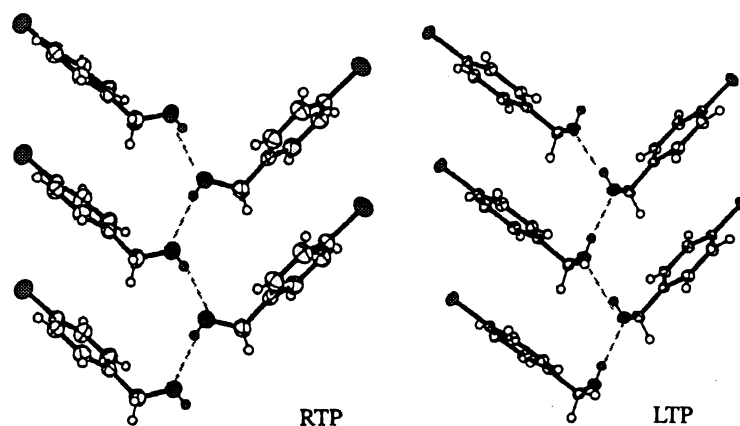


Fig. 1. Reported crystal structures of crystalline *p*-halogenobenzyl alcohol at room temperature (left) and low temperature (right). The direction of the dipole produced by the ordering of protons in the hydrogen-bond chain is reversed upon the phase transition between them.

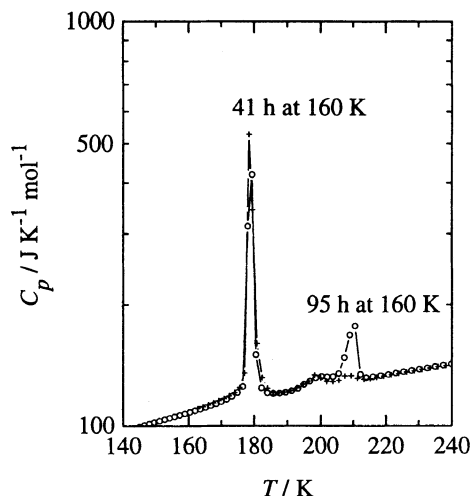


Fig. 2. Heat capacities of pMBA measured after different thermal treatments. The ordinate is in a logarithmic scale.

転移で、過冷却を確認することができました。以上のようにして得られた平衡に近いと考えられる試料の熱容量測定結果を Fig. 3 に示します。

構造解析の結果によれば、室温相でも水素結合内の水素原子は秩序配列していることになりませんが、水酸基の水素原子のみを選択的に重水素置換した試料の $^1\text{H-NMR}$ の結果は水素結合内の重水素が二極小ポテンシャル内で運動しているとして解釈できます。今回実験で得られた、低温相から高温相までの過剰エントロピーの和

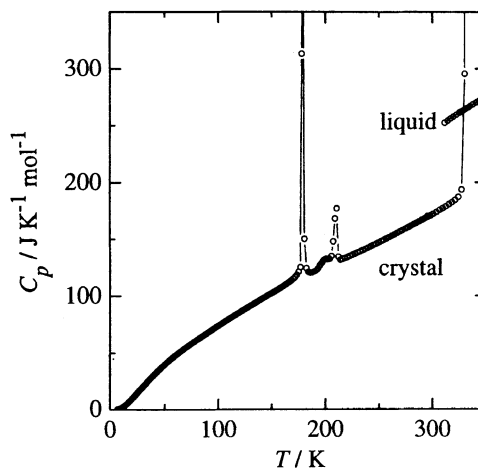


Fig. 3. Heat capacity of pMBA in “equilibrium” state after sufficiently long anneal.

(二つの相転移エントロピーの和) は $5.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、二極小ポテンシャルを考えた場合の秩序-無秩序転移として自然な大きさです ($R\ln 2 \approx 5.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)。精密な実験による構造の再検討が必要と思われます。

(齋藤一弥)

発表

K. Saito and S. Ikeuchi, CalCon2003, 63 (Hawaii, USA, 2003).

池内賢朗, 齋藤一弥, 分子構図総合討論会 2003, 1Pa117 (京都, 2003).

Phase Transition in Crystalline *p*-Methylbenzyl Alcohol Studied by Adiabatic Calorimetry

Heat capacity of crystalline *p*-methylbenzyl alcohol (pMBA) was measured by adiabatic calorimetry. Successive phase transitions, which have been reported to accompany the inversion of the polarization in hydrogen bond chains, were detected as first-order phase transitions at 179 K and 210 K. Anneal longer than ca. 60 h is necessary to complete a phase change from the room temperature phase to the low temperature phase around 160 K, where the rate of heat evolution is maximum. Although the previous structural study suggested the protons in the hydrogen-bonds are ordered in all phases, the magnitude of the combined entropy of transitions ($5.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) is close to that ($R\ln 2 \approx 5.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) expected for a simple order-disorder mechanism, showing the necessity of a more detailed structural study.

(by K. Saito)