

キノール包接化合物における相転移

阪大・理 松尾隆祐

キノール（ヒドロキノンとも呼ばれる）は $\text{H}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{H}$ の化学式をもつ化合物である。この物質が小さい分子 G の存在下に結晶化するとき、それらの分子をとりこんで分子間化合物を作る。これがキノール包接化合物であり、昔から β -キノールとして知られていた。その組成は一般に $(\text{キノール})_3 G_x$ で示される。 $0 < x \leq 1$ は結晶を作る際の条件に依存する。とりこまれる分子 G を Guest と呼び、キノール自身を Host と呼ぶ。Guest としては Ar, Kr, N_2 , CO, HCl, HCN, SO_2 その他数多くのものが知られている。

この包接化合物について今までに行なわれた数多くの研究は次のように分類される。(1) 構造解析, (2) 熱力学的安定性, (3) Guest の運動状態, (4) Guest の配向変化, (5) 相転移。

(1) 構造解析

Palin and Powell (1947) の X線構造解析によってこの化合物の特異性がはじめて示された。それによるとキノール分子はそれぞれで水素結合して規則的な結晶格子を形成する。その格子中に直径 4.2 \AA 程度のほぼ球型に近い空洞があって、その中に Guest 分子が入る。キノール3分子に対し、空洞一個の割合である。しかし必ずしもすべての空洞が占められているのではない。空洞間の距離は結晶の C 軸方向に 5.5 \AA , それに対し垂直方向に 9.56 \AA 程度である。

(2) 熱力学的安定性

空の Host (即ち β -キノール) は熱力学的に準安定な結晶相である (安定な結晶相は α -キノールと呼ばれる)。包接化合物が安定に生成するためには $\alpha \rightarrow \beta$ の自由エネルギー差、及び Guest を狭い空洞に閉じこめる際に生ずるエントロピーの減少に見合うだけの安定化が必要である。稀ガス類, N_2 , O_2 , HCl などの包接化合物についての研究によると Host-Guest 間のロンドン力による安定化が最も重要である。あまりに大きい分子 (エタノールなど) は Host との反発力が大きすぎて Guest になれない。

(3) Guest の運動状態

Guest 分子は空洞内で並進及び回転の自由度をもつ、並進運動は極めて非調和的な振動であり、 $20 \sim 80 \text{ cm}^{-1}$ 程度のレベル間隔をもつことが知られている。回転自由度は Guest の種類によって様々な現われ方を示す。もし、空洞が完全に球形であれば Guest はその中で自由回転するであろう。しかし、実際には O_2 , N_2 , メタノールなどはその分子軸を結晶の c -軸に向けて回転的振動を行なっている。 $V = (1/2) V_0 (1 - \cos 2\theta)$ のポテンシャルを仮定して V_0 を実験的に定めることが行なわれた (θ は c 軸と分子軸のなす角)。 V_0 は分子の四重極能率の大きいもの程大きく、また collision diameter の大きいもの程大きい。 HCl , HBr , H_2S などに対して束縛ポテンシャル V_0 は極めて低いと考えられる。遠赤外線吸収の実験がさかんに行われている³⁾が、並進と回転の相互作用、Guest 間の相互作用などを考慮しなければならぬので明快な解釈はされていない。実験的にもマイクロ波と遠赤外の中間領域であって、難点が多い。

(4) Guest の配向変化

極性分子を含む化合物について誘電率の測定が行なわれた。メタノール、アセトニトリルなどの Guest はデバイ型の誘電損失を示す。その異方性からこれらの分子は室温で c 軸の正負方向に再配向していることが分る。また、損失の温度依存性から再配向の活性化エネルギーが求められた。 HCl , SO_2 の化合物について GHz 領域の誘電損失が緩和型と共鳴型の中間的性格をもつとの推測もある。

(5) 相転移^{1,2)}

以上は主として一つの空洞内部での現象であった。次に Guest 間の相互作用を考えに入れる。対称性の高い Guest の場合、Guest-Guest 相互作用は熱力学的安定性の増大及び分子の回転に対する束縛ポテンシャルの増減として作用するであろう。これらは Host-Guest 相互作用と実験的に区別することは難しい。しかし、Guest の電気双極子能率が大きければ、Guest-Guest 相互作用はその間の距離が大きいかもかかわらず強いであろう。従って適当な温度でその相互作用に基く相転移が起ると期待される。

極性の強い HCN ($\mu = 3.0 \text{ D}$) とメタノール ($\mu = 1.68 \text{ D}$) の包接化合物

松尾隆祐

について熱容量，遠赤外線吸収，誘電率の実験を行なった結果，そのような相転移が見出された。これらの実験結果はこの相転移が Guest の配向に関する秩序—無秩序転移であるとしてよく説明される。また転移温度は Guest の双極子間相互作用として妥当な値である。メタノール化合物について転移温度は空洞の占拠率の低下に伴って下ることが示された。この効果は固体水素の相転移に於いてオルソ種の濃度が下れば転移温度が下ることと類似している。低濃度の極限はアルカリハライド中の双極性不純物の系⁴⁾と比較されうる。これらの系が何らかの意味で相転移を示すか否かは興味深い点である。

HCl, HBr が Guest である場合には殆んど自由回転に近い運動を行っており，たとえ回転に対する低いポテンシャル障壁があるとしてもいずれの方向が極小であるか分っていない。また，SO₂ の場合には双極子の方向は c 軸に垂直である。このような場合に相転移が起るであろうか，それとも各分子が単に J=0 の状態に落ちつくだけであるかは未解決の問題である。

参 考 文 献

- 1) T. Matsuo, H. Suga and S. Seki: J. Phys. Soc. Japan, **30**, 785 (1971).
- 2) T. Matsuo; *ibid.* **30**, 794 (1971).
- 3) X. Gerbaux, C. Barthel and A. Hadni: C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. B, **271**, 886 (1970)
- 4) W. Känzig: Proceedings of the 24th Colloque Ampère, Ljubljana, P. 602 (1966).

(文献(1)，(2)にその他の文献が引用されている。)