

β -ヒドロキノン包接化合物中の双極性ゲスト分子の 配向秩序に関する平均場理論

今坂, 智子

<https://doi.org/10.15017/458516>

出版情報 : 九州大学, 2003, 博士 (工学), 論文博士
バージョン :
権利関係 :

第 1 章

序論

包接化合物は、“原子または分子が結合してできた 3 次元構造の内部に適当な大きさの空洞があって、その中に他の原子または分子が一定の組成比で入り込んで特定の結晶構造をつくっている物質”、である。取り込まれた分子（ゲスト）は母体（ホスト）の分子との間に化学結合を形成しているわけではないが、ゲストとホストの相互作用により、その構造が保たれているのである。本論文は、 β -ヒドロキノン包接化合物を取り扱って、平均場理論を用いた配向秩序と配向相転移の研究を行ったものである。

1.1 研究の背景と目的

背景

包接化合物 (inclusion compound) という言葉は、Schlenk[1]が初めて用いた言葉で、ホスト (包接する方) となる一方の化学種が 3 次元の分子規模の空洞を作り、その空洞にゲスト (包接される方) となる他方の化学種が収納されて生じる複合化学種である。この特異な構造をもつ化合物は、人工触媒や選択的な化学反応場としての利用可能性から、あるいはまた、液体構造論における細胞模型の具体例として、これまでに多くの関心を集めてきた。ホストの作る空洞とゲストの間には形と大きさの適合性が要求される。その空洞より大きい化学種はゲストにはなりえない。ゲストはホストに包み込まれる。このような包接関係が満足されると、ホストとゲスト間に共有結合や電荷の移動のような強い相互作用がなくとも包接化合物が生成する。

包接化合物を空洞の形状から分類するとかご状、筒状、層状に分けられるが、ヒドロキノン、水和物 (ハイドレート)、錯塩などはかご状に分類される。また、クラスレート (clathrate) という言葉はヒドロキノンの包接化合物に対して初めて Powell[2]が用いたが、これら結晶性の包接化合物に対して使われる。

19 世紀の中頃に、Wöhler[3]と Clemm[4]がつくった最初のクラスレートは、3 分子のヒ

ドロキノン分子 ($C_6H_4(OH)_2$) に対し 1 分子の硫化水素 (H_2S)、あるいは 3 分子のヒドロキノン分子に対し 1 分子の二酸化硫黄 (SO_2) の付加によって形成されていた。その構造は理解されないままであったが、1886 年に Mylius[5]が一連の実験によって蟻酸 ($HCOOH$) のヒドロキノン・クラスレートを作り、2 成分の間には通常の化学結合は存在しないという結論を出した。彼はまた、ヒドロキノン分子が結晶化する間に、揮発性成分が“何とかして”閉じ込められるのであろうと考えた。

ヒドロキノンの包接化合物に関しては、Caspari[6]によって、再結晶の違いにより α -ヒドロキノン (Q_a) と β -ヒドロキノン (Q_b) の 2 種類ができることが示された。水 (H_2O) やエタノール (C_2H_5OH) から再結晶すると針状の六方晶系の結晶になるが、メタノール (CH_3OH) から再結晶すると強固な六角柱に結晶化する。それぞれ Q_a 、 Q_b である。 Q_b は H_2O 、 CH_3OH 、 C_2H_5OH のうち、 CH_3OH のみゲストとすることができる。 Q_b を生成するには C_2H_5OH は大きすぎ、 H_2O は小さすぎるためである[7]。

X線結晶構造解析によって、初めてクラスレートの構造を明らかにしたのは、Palin と Powell[2]である。彼らはヒドロキノン分子と SO_2 からなるクラスレート化合物に関する詳細な考察を行った。一辺が 2.75Å の $O-H\cdots O$ の水素結合の環が 6 個のヒドロキノン分子からの 6 個の OH でできており、この 6 角形が互いに螺旋階段のように配列している。全体的には空間的な網状構造を呈し、この網状構造には、水素結合で連なった酸素の六辺形 2 個で上下を、ヒドロキノン分子のベンゼン環 6 個で側面を囲まれた、かなり大きなかごが無数に含まれている (図 1.1, 1.2, 1.3)。かごには、 SO_2 を 1 分子ずつ包接することができる (図 1.4)。包接された分子 (ゲスト) は母体 (ホスト) のヒドロキノン分子による結晶と化学結合によって連結されているわけではないが、結晶が分解されなければ分離することではなく、かごの中に留まっている。 CH_3OH 、 H_2S 、塩化水素 (HCl) などをゲストとした場合に続き、希ガス原子であるアルゴン (Ar) の Q_b の構造が明らかにされ、ホストとゲストとの間に何らの通常の化学結合をもたないことが確認された[8]。

Q_b には結晶学的に識別可能で対称性の異なるいくつかの種類がある[9]。 H_2S をゲストとした場合は、常温で $\bar{R}3$ の対称性をもち、 H_2S 分子は平均自由半径が約 4.8 Å の近似的に球形のかごの中をほぼ自由回転している[10,11]。また、 D_2S をゲストとした場合、 $\bar{R}3$ から $\bar{R}1$ への空間群の対称性の低下が相転移で起こることも観測された[12]。 SO_2 [13]、 CH_3OH 、

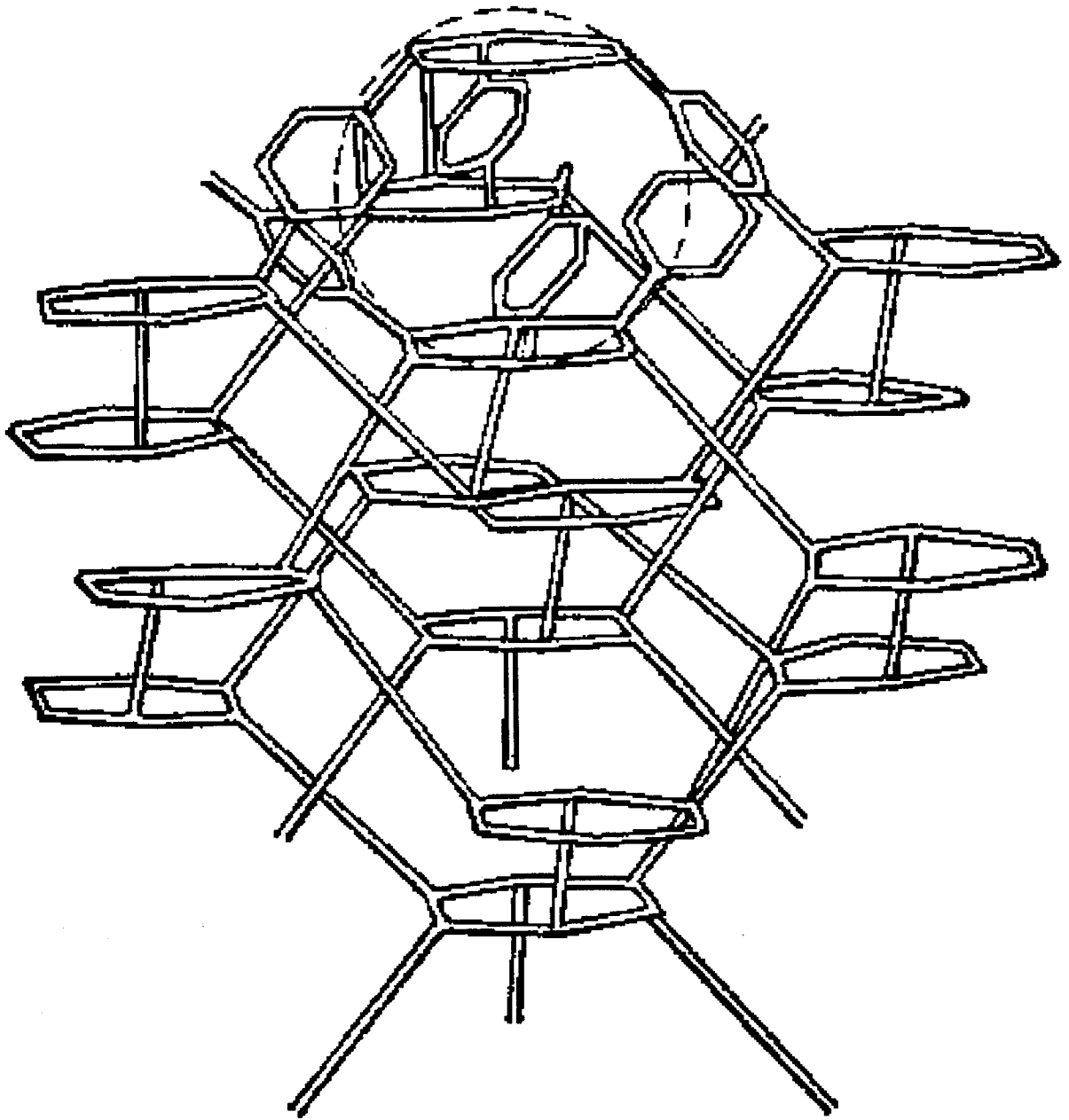


図 1.1 β -ヒドロキノンの格子構造. $(OH)_6$ の 6 員環が形成する螺旋状の構造を示す. 大きい六角形の平面内に 6 個のヒドロキノン分子の酸素原子が存在し、それが水素結合で結ばれている. ヒドロキノン分子は上部のかごを示す円内だけ完全な形でかき、あとは省略してある.

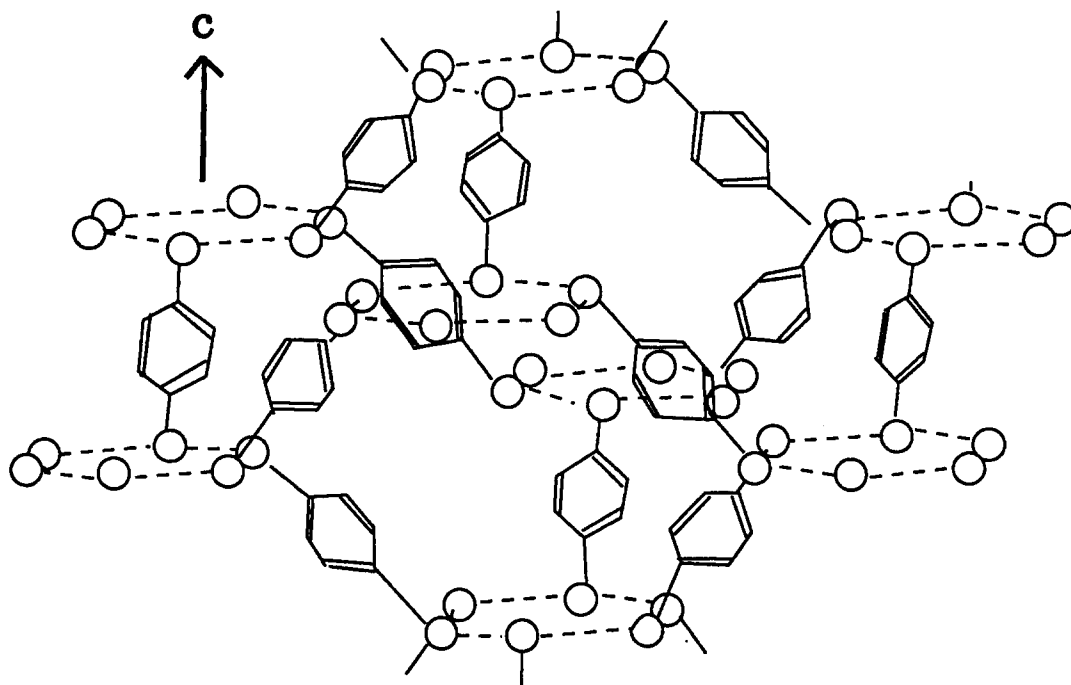


図 1.2 β -ヒドロキノンの結晶構造の原理. 白丸は酸素原子、点線は水素結合環を示す.

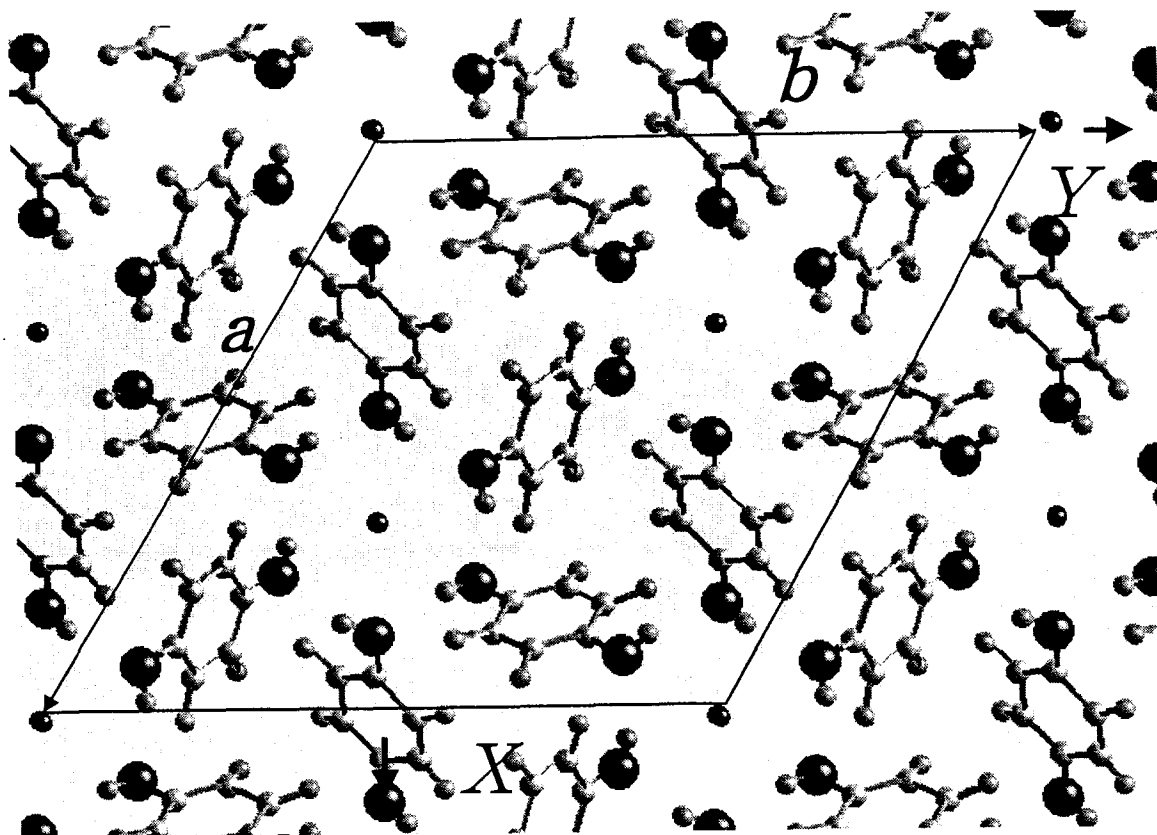


図 1.3 高温相における $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$ の結晶構造. 三方晶構造を六方格子で表すときの単位格子を a b 面へ射影したもの. ● は SO_2 分子の位置.

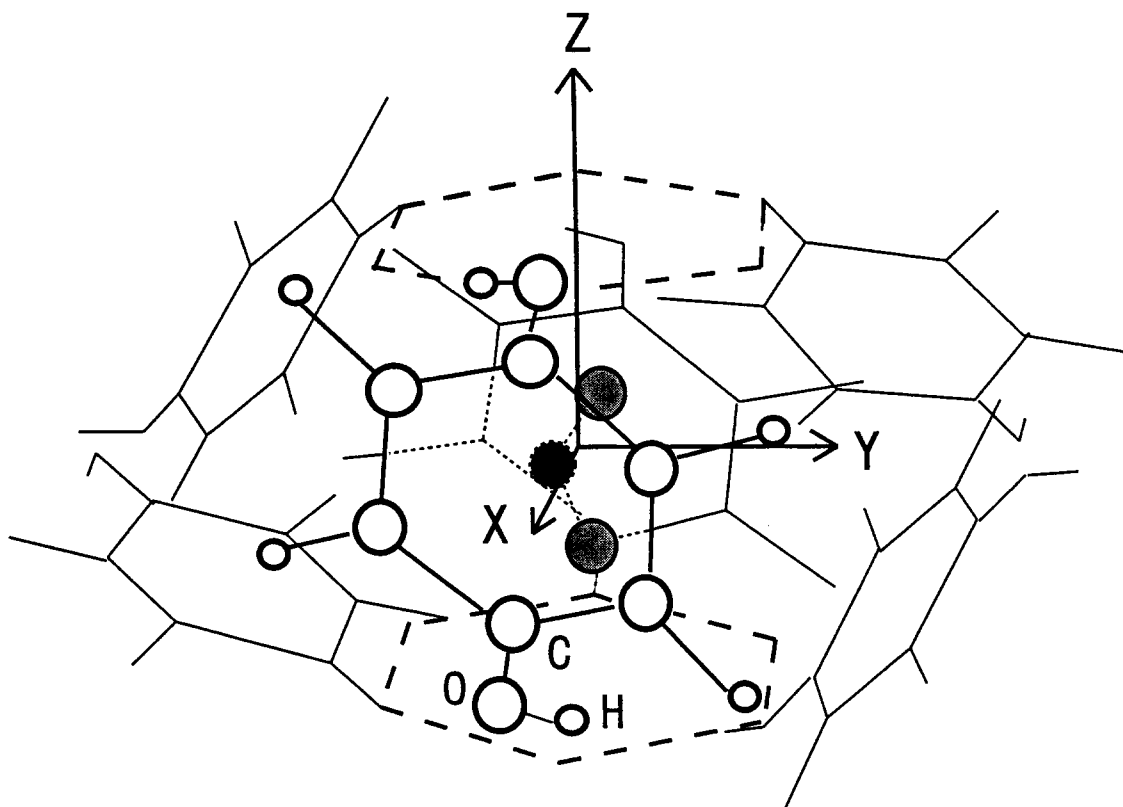


図 1.4 : $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$ のかごの構造. ゲスト SO_2 分子を包接した場合を示している. かごは 6 個のヒドロキノン分子から形成される.

HCl [14]等をゲストにした場合は、室温でR3に属する。アセトニトリル (CH₃CN) [15,16]をゲストとする場合は、空間群P3の対称性をもつ。

ヒドロキノン・クラスレートと同じタイプに属するものとして、気体水和物が以前から知られていた。通常の氷は六方晶系であるが、包接される気体成分が存在すると等軸晶系の包接格子ができる[17]。

van der Waals *et al.* は、ヒドロキノン包接化合物と水和物に関して、Lennard-Jones と Devonshire の細胞模型 (cell model) [18]に基づいた古典統計力学的研究を行った[19,20]。ホスト格子は剛体であり、ゲスト分子とホスト格子との相互作用は Lennard-Jones のポテンシャルに従うとし、ゲスト分子は自由回転をしていると仮定して得られた生成熱等の結果は実験値と非常によく一致していた。このことは、クラスレート中のホストとゲストの間の相互作用がその構造の安定性へ重要な役割を果たしていることを示している。Palin, Powell と van der Waals *et al.* の研究以来、ゲスト分子の運動とゲスト-ホスト相互作用に関して多くの研究がなされている[21,22,23]。

ゲストが双極子モーメントをもつ場合にはゲスト間の相互作用が重要になると期待できる。Matsuo *et al.* は、熱容量と誘電率の測定により、CH₃OH-Q_β [24,25]と HCN-Q_β [26,27]が相転移をもつことを見出し、この相転移がゲスト分子の配向に関する秩序-無秩序転移であることを示唆した。彼らはさらに色々な場合の双極子性ゲストの場合の相転移について研究して、相転移温度 T_c がゲスト分子間の双極子-双極子相互作用の強さにほぼ比例することを示した[28]。Hirokawa *et al.* は H₂S-Q_β と D₂S-Q_β のゲスト分子の配向秩序に関する量子統計力学的研究を平均場近似に基づいて行い、ゲスト分子の配向秩序はホスト-ゲスト相互作用、ゲスト-ゲスト相互作用及び量子効果によって決められること、ゲストの配向秩序が生じるためのゲスト間の協同作用の大きさに量子効果によって決められる最小値があること、及び H₂S は量子効果が大きいことなどを明らかにした[29,30,31]。Zubkus *et al.* は SO₂-Q_β の相転移に関する q 状態 Potts モデルを用いた統計力学的研究を行い、包接化合物の安定性や相転移等に関する詳細な研究を行った[32,33,34,35]。

実際の包接現象が起こる際には、ゲストを包接したホスト、包接していないホスト、包接されていないゲストの3者が化学平衡状態にあるため、一般に、ホストが形成する “か

ご”の中にゲストが包接されている確率—かご被占率—は 1 より小さい。かご被占率 x が小さくなると相転移温度は低くなると考えられる。 $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{Q}_\beta$ の場合、 $x = 0.728, 0.837, 0.897, 0.974$ に対して相転移温度 T_c はそれぞれ 44.4、54.5、61.0、65.7K である[25]。この現象は希薄強磁性体の相転移温度の濃度依存性と類似している。しかし、長距離相互作用に基づく相転移の濃度依存性の理論的研究は、著者の知る限り、これまで行われていない。本論文は長距離相互作用である双極子 - 双極子相互作用の場合の理論的研究である。

この論文の研究対象の 1 つである $\text{SO}_2\cdot\text{Q}_\beta$ の理想的組成は $3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{SO}_2$ である。全体的かごは結晶学的に等価である。相転移温度より高温側（以下、高温相）の結晶構造は空間群 $R\bar{3}$ に属し、ホストの格子パラメーターは $a = 16.31\text{\AA}$ 、 $c = 5.821\text{\AA}$ である[13]。1 つのかごの中には 3 つの可能な配向方向があり、 SO_2 分子はその 3 つの平衡方向をランダムに飛び移っていると考えられている。 SO_2 分子とホスト分子の間には弱い電荷移動相互作用があると示唆されている[32,36,37,38]。相転移温度より低温側（以下、低温相）での結晶構造は不明である。ラマンスペクトルが 4.2K、120K、及び 300K で測定されており、4.2K でのスペクトルはそれより高温でのスペクトルと大変異なっている[39]。このことは低温相の結晶構造と高温相の結晶構造が異なっていることを示唆している。また、温度の関数として観測された誘電率は、 $x = 0.9$ で約 44K と約 230K においてアノマリーを示し、それらはそれぞれ配向相転移とホスト格子の変化に起因すると考えられている[33,34]。 q 状態 Potts モデルでは、低温相は $q=4$ で強誘電的か反強誘電的であるという解釈がなされたが、 $q=4$ の物理的意味は不明である[33,34,35]。Zubkus *et al.* の力場計算 [40,41,42] は $\text{SO}_2\cdot\text{Q}_\beta$ のホスト構造が空の Q_β の構造と似ているということ、及び最隣接のかごに含まれるゲストの SO_2 分子の平衡方向が平行であるという結果を与えており、既存の実験事実に合わないと考えられる。

もう 1 つの研究対象である $\text{D}_2\text{S}\cdot\text{Q}_\beta$ の $x = 0.92$ における相転移は 7.80K である[43]。高温相の構造は空間群 $R\bar{3}$ に属し、低温相の構造は $R\bar{1}$ に属する[12]。格子定数は次の通りである。高温相は $a = b = 16.4970\text{\AA}$ 、 $c = 5.35053\text{\AA}$ 、低温相は $a = 16.5245\text{\AA}$ 、 $b = 16.4450\text{\AA}$ 、 $c = 5.3516\text{\AA}$ である[44]。いずれの相においても、 D_2S 分子はその分子面を ab 面に平行に保ちながら c 軸に平行な軸まわりに回転すると考えられている。

目的

第一に、双極子 - 双極子相互作用が働いている希薄双極子系の配向秩序と配向相転移について、平均場近似を用いて研究し、双極子濃度依存（すなわち包接化合物におけるかご被占率）の様相を明らかにする。第二に、一般的な形の結晶場を採用して、結晶場の形が配向秩序と配向相転移に及ぼす効果を明らかにする。第三に、具体的な研究対象として $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$ と $\text{D}_2\text{S-Q}_\beta$ を選び、実験で見出されているそれらの相転移と比較することにより、それらの低温相におけるゲストの配向秩序と低温相の構造に関する知見を得る。

1.2 論文の構成

本論文は4章からなる。以下に、各章の概要を示す。

第2章では第3章との比較考察のために、理想的組成 $x=1$ の場合の $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$ の低温相の結晶構造と配向相転移を取り扱う。配向相転移に及ぼす結晶場の効果を調べ、 $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$ の低温相の結晶構造を研究する。2.1節では、最初に $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$ のゲスト - ホスト相互作用によるかごの中の結晶場 W について考察し、次にゲスト分子間に有効双極子 - 双極子相互作用を仮定して平均場を求める。ホスト結晶の構造の相違はかごの構造の相違、即ち、結晶場 W の相違として取り扱う。2.2節に結晶場の様々な関数形に対する数値計算結果を示し、 $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$ の低温相は反強誘電的な秩序をもち、相転移の秩序は結晶場の形に依存することを明らかにする[45,46]。2.3節に要約と結論を与える。

第3章では、 $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$ と $\text{D}_2\text{S-Q}_\beta$ を取り扱い、かご被占率 x とかごの構造の高次の相違がゲスト系の配向秩序と配向相転移に及ぼす影響を調べる。3.1.1節ではアトム - アトムポテンシャルを用いて結晶場 W を決める。アトム - アトムポテンシャルの関数形の選び方には任意性がある。関数形の相違が配向秩序と相転移にどのような影響を与えるかを調べるため、アトム - アトムポテンシャルの2つのタイプを採用して結果を比較考察する。3.1.2節では古典統計力学に基づいた希薄双極子系の平均場理論を示し、ゲスト分子系の配向秩序を研究する。3.2節は計算結果と考察である。3.2.1節では $\text{SO}_2\text{-Q}_\beta$ 、3.2.2節では $\text{D}_2\text{S-Q}_\beta$ について議論する。3.2.3節は古典論的計算と量子論的計算の比較を行い、古典統計力学が低温でどの程度まで適用できるかを調べる。3.2.4節では種々のゲスト CH_3OH 、 H_2S 、 D_2S 、 SO_2 の場合の T_c に関する実験データと本論文の計算結果を比較して、 T_c の x 依存性を議論する。3.3節は要約である。

4章ではホスト系がゲスト系の配向秩序と相転移へ及ぼす効果を調べる。4.1節ではゲスト系とホスト系を独立に取り扱うことの妥当性について述べる。4.2節では相転移温度に対するホスト系の熱力学的な効果を議論する。4.3節に要約を与える。