

極低温におけるハイドロキノン包接化合物の相転移と重水素効果

ハイドロキノン包接化合物は $C_6H_4(OH)_2$ で表わされるハイドロキノン分子が、単原子分子、二原子分子などの簡単な分子の存在下で結晶化する時に、これらの分子を取り込んで形成される分子間化合物です。これらの化合物の組成式は、一般に $3Q \cdot M_x [Q = C_6H_4(OH)_2$ (ホスト分子), $M =$ ゲスト分子, $x =$ 占有率 ($0 \leq x \leq 1$)]で示され、 x は合成の条件に依存します。ホスト分子は、お互いに水素結合により3次元の規則正しい結晶格子を形成し、その中に直径約0.42 nmのほぼ球形の空洞を作り、その中にゲスト分子が入りますが、全ての空洞にゲスト分子が入る訳ではありません。空洞間の距離は、横方向に約1.6 nm、縦方向に約0.56 nmです。ハイドロキノン包接化合物は、このような構造の特異性のために多くの研究者の関心を惹き、多種多様な実験的、理論的研究が行われて来ました。包接化合物には、大きく分けると、ホスト-ゲスト相互作用とゲスト-ゲスト相互作用の2つの力が存在し、これらの研究は主に前者に着目していました。ゲスト-ゲスト相互作用は、ゲスト分子の回転の束縛ポテンシャルの増減に作用し、極性分子の場合は大きなゲスト分子間の距離にもかかわらず、その双極子モーメントの相互作用により、ある温度で相転移を惹き起します。ゲスト分子が、メタノール($\mu = 1.69$ D)、シアン化水素($\mu = 2.94$ D)の様に双極子モーメントが大きな場合には、各々67 Kと178 Kに相転移が見出されています。塩化水素($\mu = 1.1$ D)や硫化水素($\mu = 1.02$ D)の様な双極子モーメントの小さい分子がゲストの場合は、おそらく回転の束縛ポテンシャルは小さいでしょう。また、これらの分子は慣性モーメントが小さいので、量子効果が期待できます。DCIや D_2S は回転定数が水素化合物の約1/2ですから、量子効果は小さくなると考えられます。

図1に、 $[C_6H_4(OH)_2]_3 \cdot (HCl)_{0.99}$ と重水素化合物の $[C_6H_4(OD)_2]_3 \cdot (DCI)_{0.98}$ の熱容量を示します。重水素化合物は、合成の時にDCIが

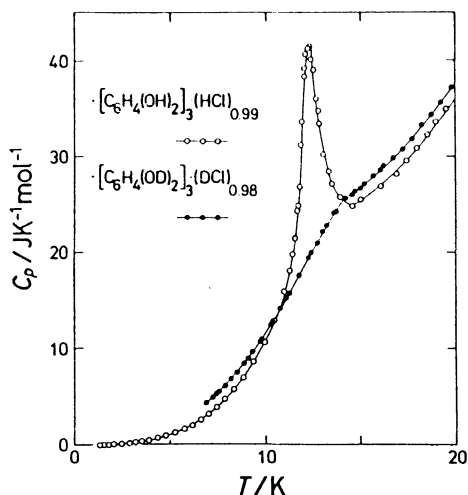


Fig. 1 Heat capacities of HCl and DCI hydroquinone clathrate compounds.

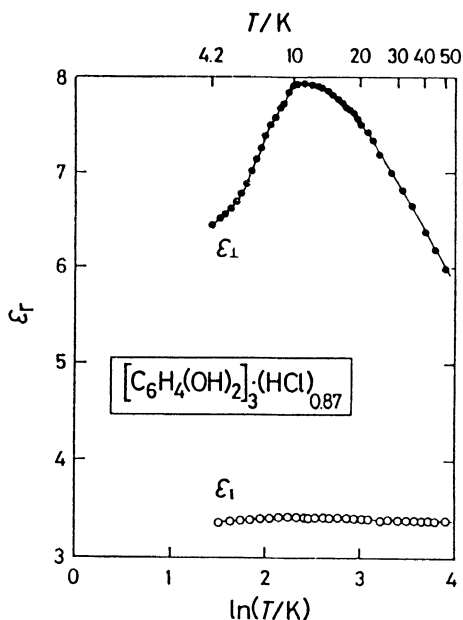


Fig. 2 Dielectric constants of HCl hydroquinone clathrate compounds.

ヒドロキノンの水酸基の影響によりHClに変化しないようにホストの水酸基を重水素置換しています。図から明らかなように、HCl化合物

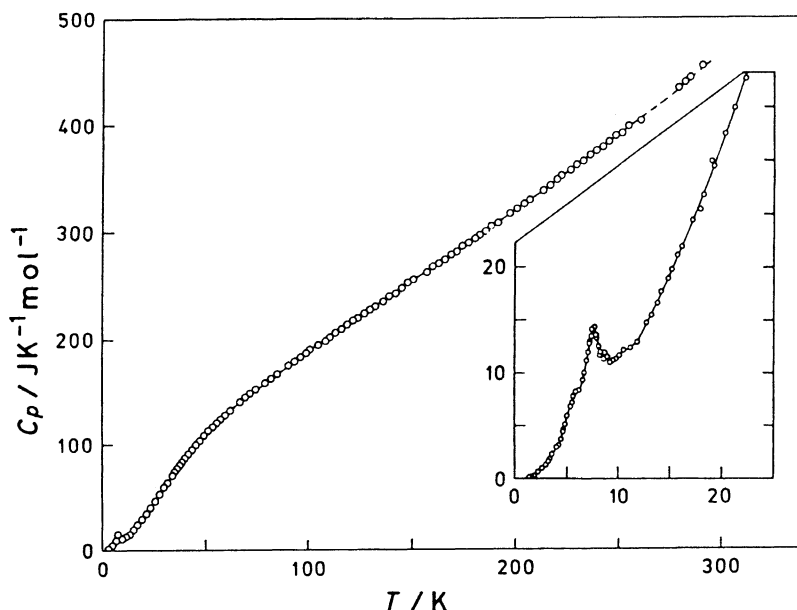


Fig. 3 Heat capacity of $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]_3 \cdot (\text{H}_2\text{S})_{0.95}$.

は12.3 Kに相転移が見い出されましたが、DCI化合物では13~15 Kに緩やかな熱異常しか見られませんでした。ゲスト分子の双極子モーメントが殆んど等しいこれらの化合物におけるこの顕著な相異は、 CH_3OH や HCN 化合物で見られたような双極子モーメントの相互作用だけでは説明できません。この相異は量子効果によるものかも知れません。低温でDCI化合物の熱容量がHCl化合物に比べて大きくなっていますが、これはDCIの回転の励起準位のエネルギーがHClに比べて小さい事を意味し、量子効果を裏付けているとも言えます。図2は、HCl化合物の単結晶を2つの直交する方向からそれぞれ電場を加えた場合の誘電率を表わしています。図から、HCl化合物には大きな異方性がある事がわかります。熱容量と誘電率の結果を併せて考えると、HCl化合物の相転移は、HCl分子のC軸の周りの回転が寄与していると想像されます。

図3に $3\text{Q} \cdot (\text{H}_2\text{S})_{0.95}$ の熱容量を示します。

図より7.6 Kに相転移が見られます。 H_2S 化合物の誘電率もHCl化合物とよく似た結果となりました。また、 H_2S 分子の2つのH原子は等価であるため、 H_2S には、オルソ- H_2S 、パラ- H_2S の2つの核種が存在します。もし、 H_2S 分子が空洞内で自由に回転しているとすれば、2つの核種のエネルギー状態の分布の相違が低温で著しく現われるでしょう。この相違は H_2S の重水素効果として現われ、現在、 D_2S 化合物、HDS化合物の研究を進めています。

参考文献

H. Ukegawa, T. Matsuo and H. Suga, *J. Incl. Phenom.* **3**, 261(1985).

請川治平, 松尾隆祐, 菅 宏, 第21回熱測定討論会(札幌), 3108B(1985).

請川治平, 松尾隆祐, 菅 宏, 第22回熱測定討論会(筑波), B115(1986).