

ハイドロキノン包接化合物中のホスト・ゲストおよびゲスト・ゲスト相互作用

二元分子間化合物で一方が他方を包みこむ構造のものを包接化合物と言います。その最も典型的なハイドロキノン化合物においては一方の成分（ホスト成分）が作る結晶格子が非常にがっしりしていて、包接されるべき相手（ゲスト成分）がところどころ欠けていても安定な包接格子を形成することが知られています。包接化合物の安定性にはホスト分子間の安定化エネルギーに加えてホスト・ゲスト間の安定化エネルギーが寄与しますが、ハイドロキノンにおいてはホスト分子間水素結合とベンゼン環のパッキングによる安定化が大きいので、すべてのゲスト位置が必ずしもゲスト分子で占められなくとも包接格子が安定化しうると考えられます。このような包接化合物は不定比化合物であり、また固溶体であるとも言えます。これ

に対し構造的には包接化合物の特徴をもつが不定比相を作らない系もあり、それにおいてはホスト・ホスト相互作用が十分に大きくないと考えられます。

一般に分子やイオンが結晶を作るのは、それらの間に引力と反撥力が作用して、互に引き合うと同時に、近距離では斥け合うからです。ハイドロキノンのような包接化合物においてはホスト間相互作用でその幾可学的形状がほぼ決定される空洞をゲスト分子が占めていると考えられ、それらは一般の結晶格子におけるパッキングとかなり異なる状況に置かれていると思われます。一般の分子格子にあっては各分子は自分自身の占める体積を確保するために隣接分子と強い反撥的相互作用をしており、従って、それらが回転すると、通常は大きい障壁を経験する

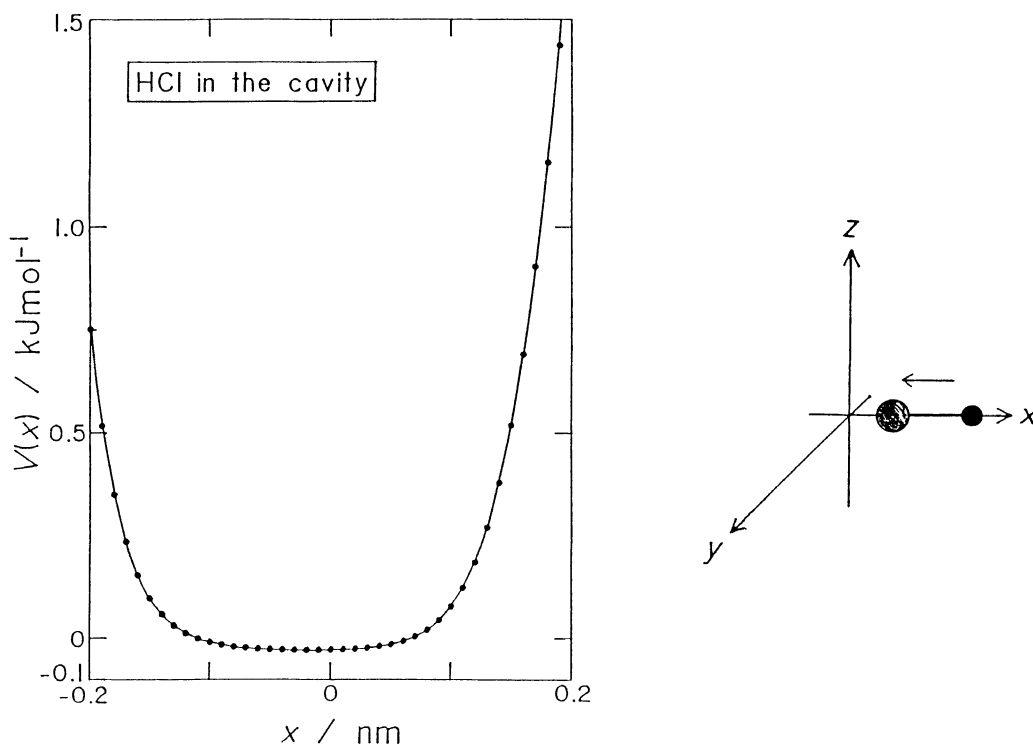


Fig. 1 Calculated potential energy of a hydrogen chloride molecule for the translation in the cavity.

でしょう。これに対しハイドロキノン包接化合物中では、すでに確保された空間の中でゲスト分子が運動しています。従ってゲスト分子が十分に小さければホストとの斥力的相互作用は殆んど効果をもたない場合もあると考えられ、そのような系の回転障壁は非常に小さいと推論されます。以上のような観点からハイドロキノンに包接された塩化水素の性質を研究し、その相転移現象について本レポートNo.6(1985)とNo.7(1986)に述べました。本稿ではそれ以降の展開を報告します。

さて、上で強調した回転障壁の低さはどれほど確かなことでしょうか。今までに行われたNMRや誘電率の実験からバリアーはらしいバリアーは何も認められません。そこで計算でバリアーを推定することにしました。それにはゲスト分子の各原子と、ホスト格子を作る分子の各原子がそれぞれ独立に中心力ポテンシャルで相互作用すると仮定します。そしてゲスト分子が回転するにつれて、各原子対が近づいたり遠ざかったりすることから全ポテンシャルエネルギー

が変化し、それによって回転障壁が生じると考えます。原子間ポテンシャルとしてレナード・ジョーンズ型関数を用い、総和をとる範囲を空洞の側壁を作る6ケのベンゼン環と上下面を作る12ケのOHグループとしました。図1はHCl分子の並進運動に対するポテンシャルです。一見して、普通の結晶ポテンシャルと非常に異なることがわかります。すなわち、底が平で、かつ側面が急峻です(縦軸の原点はポテンシャルの底にとっています)。これは、すでに確保された空間をゲスト分子が自由に運動する状況を表現すると考えて良いでしょう。図2と3はHClとH₂Sの回転に対するポテンシャルエネルギーで、HClについては構造解析から許される運動について計算したものです。H₂Sについてはゲストの分子面を結晶のC軸に垂直に保ちつつ回転させた時のエネルギー変化です。これらの運動において、HClは一般位置にあります。H₂Sは回映面にあります。その結果、ポテンシャル曲線はそれぞれ3回と6回の対称をもちます。計算されたバリアーの高さ90Jmol⁻¹と340

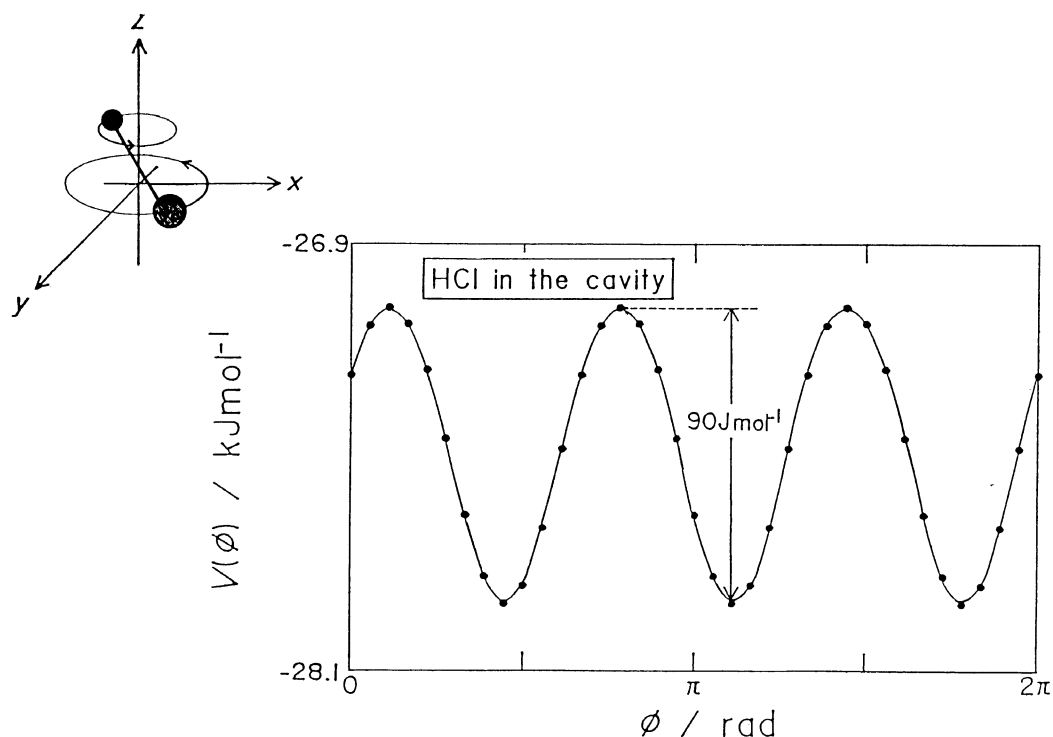


Fig. 2 Calculated potential energy of a hydrogen chloride molecule for the rotation in the cavity.

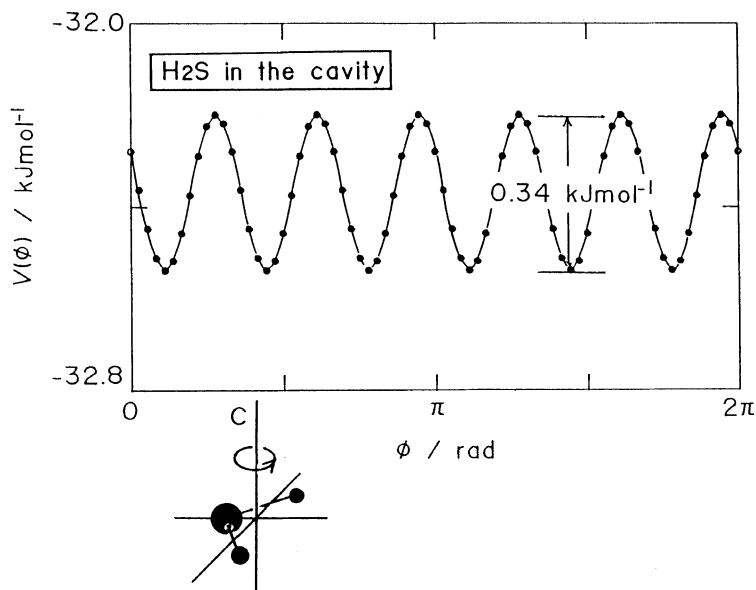


Fig. 3 Calculated potential energy of a hydrogen sulphide molecule for the rotation in the cavity.

Jmol⁻¹は、この種の計質で通常得られる値の1/100~1/1000の小さい値です。これははじめに述べた低い回転障壁という描像にある程度の裏づけを与えられるでしょう。また、ポテンシャルの数値は包接にともなうエネルギー

変化に相当しますが、実測値(〜38kJmol⁻¹)と良く一致します。より遠くまで格子和をとれば一致は更に良くなるでしょう。しかし乍ら、相転移温度(HClについて12.5K, H₂Sについて7.6K)にくらべてバリアーは小さいとは言え

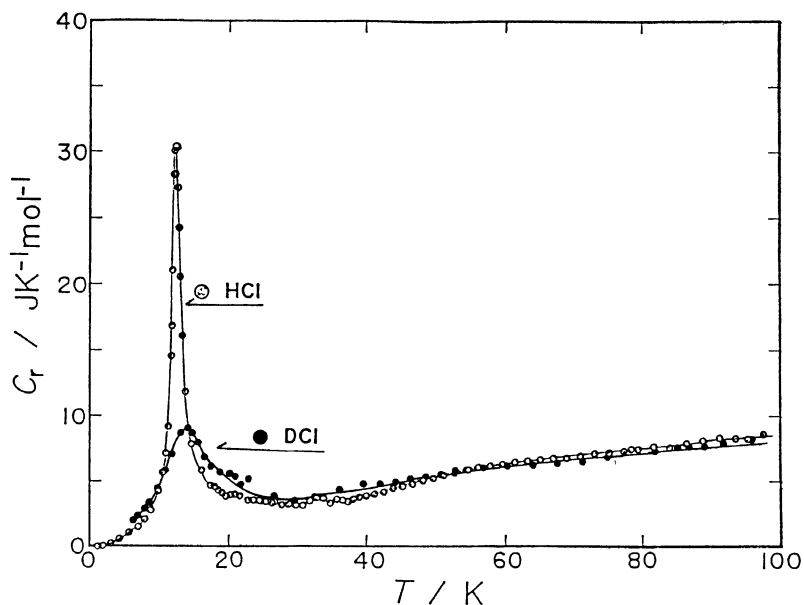


Fig. 4 Rotational heat capacities of HCl and DCl trapped in the cavities

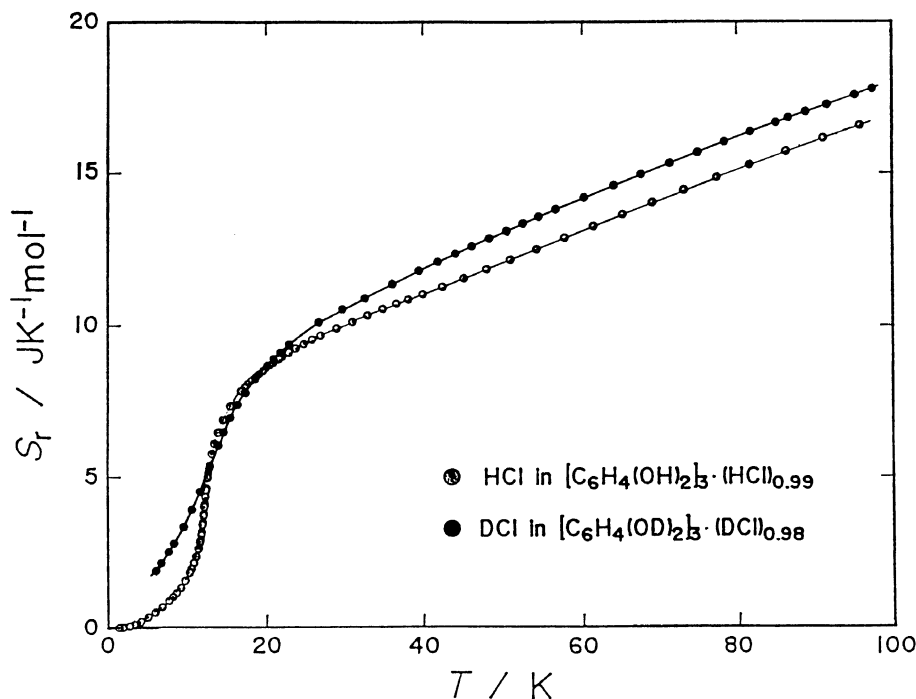


Fig. 5 Rotational entropies of HCl and DCl trapped in the cavities.

ず、その効果は秩序化構造などに出ると思われ
ます。

図4にHClの回転熱容量を示します。これ
から回転エントロピーを計質しますと図5のよ
うな結果が得られます。H₂S, D₂S, HDSにつ
いてもほぼ同様のエントロピーが得られました。
熱異常が完了したと思われる温度のエントロ
ピーは $\sim 10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ です。この値は約 $R \ln 3$ と表
されますから、転移温度の上で三つの同等な方
向をゲスト分子がとり得る、あるいは三つの回
転準位がほぼ縮重していることを意味します。
より詳しいことが中性子準弾性散乱、中性子回
折、NMR等の面から明らかにされつつあり、近
い将来に秩序化構造が決定されると思われます。
それによってゲスト・ゲスト相互作用のどの成

分が相変化をもたらすかについて、より明確な
描像が得られるでしょう。中性子実験によると、
H₂S化合物では $T_c = 7.6 \text{ K}$ を境にしてランダム
な分子運動の様子が明らかに変わります。他方H
Clについて、コヒーレントな運動に由来する
回転準位のあることがNMRから推論されてお
りますので、その秩序化構造は非常に興味深い
問題を含むように思われます。

参考文献

H. Ukegawa, T. Matsuo, H. Suga, A. J.
Leadbetter, R. Ward and J. W. Clark, sub-
mitted to *Canad. J. Chem.* (1987).
請川治平, 松尾隆祐, 菅 宏, 武田 定, 千原秀昭,
分子構造総合討論会 (金沢), 2 D11 (1987).