



Title	数種のハイドロキノン包接化合物の物理化学的研究
Author(s)	請川, 治平
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35307
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	うけ 請	かわ 川	はる 治	とし 平
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	7612	号	
学位授与の日付	昭和	62年	3月	26日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻			
	学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	数種のハイドロキノン包接化合物の物理化学的研究			
論文審査委員	(主査) 教 授 菅 宏			
	(副査) 教 授 千原 秀昭 教 授 河合 七雄			

論文内容の要旨

数種のハイドロキノン包接化合物 $3Q \cdot M_x$ ($Q = C_6H_4(OH)_2$; $M = HCl, H_2S$; $0 \leq x \leq 1$), 及びその重水素化合物に対して, 熱容量, 誘電率測定, 核磁気共鳴吸収の無理化学的研究を行なった。

(i) $3Q \cdot (HCl)_x$

$3Q \cdot (HCl)_{0.99}$ の熱容量を $1 \sim 300K$ の温度領域で測定し, $(12.30 \pm 0.02) K$ に相転移を見出した。また, 改良を加えた 3He カロリメータを用いて $30K$ 以下の温度域での熱容量の占有率依存性を調べ, 相転移温度が占有率に比例する事を見出した。化合物全体の熱容量から, ホスト格子及び分光学的研究より評価された空洞内の HCl 分子の並進の熱容量を差し引き, HCl 分子の回転の熱容量を求めた。この熱容量に対して, 結晶学的研究より仮定される C 軸回りの束縛回転と調和振動の 2 つの運動モードを用いて解析を行なった結果, 束縛ポテンシャルは極めて小さく, 束縛回転による熱容量は $50K$ 以上で古典値 $\frac{1}{2}R$ に達した。また, $3Q \cdot (HCl)_{0.87}$ の単結晶の誘電率を測定した。 ϵ_{\perp} は顯著な温度依存性があり, 約 $11K$ でピークを示したが, ϵ_{\parallel} は温度依存性が殆どなかった。これは, 熱容量測定及び結晶学的研究の結果とよく一致する。誘電損失は全測定温度領域で非常に小さかった。また, $3Q \cdot (HCl)_{0.99}$ のプロトンスピーグル格子緩和時間 T_1 の温度依存性を測定し, 2 つの緩和過程が存在する事を見出した。ひとつは $25K$ 以上で顯著で, $T_1 \propto T^{1/2}$ の関係を満たし, また, T_1 は Larmor 周波数 ω_0 に依存しなかった。これより, 空洞内の HCl 分子は極めて自由回転に近い運動を行なっている事が明らかとなった。もうひとつは, $20K$ 以下で顯著で, $T_1 \propto \omega^2$ の依存性を示すが, これはゲスト分子間の双極子-双極子相互作用で説明できた。同位体化合物 $[C_6H_4(OD)_2] \cdot (DCl)_{0.99}$ の熱異常を測定し, $13.1K$ 付近に幅広い熱異常が見られた。 HCl 化合物に準じた解析の結果, 転移温度領域における顯著な熱容量曲線の相違に

も拘らず、30K以上でゲスト分子の回転によるエントロピーはほぼ一致した。

(ii) $3\text{Q} \cdot (\text{H}_2\text{S})_x$

$3\text{Q} \cdot (\text{H}_2\text{S})_{0.95}$ の熱容量を0.5~300Kに亘って測定し、 (7.61 ± 0.05) Kに相転移を見出した。また、占有率の異なった化合物に対して20K以下の熱容量測定を行なった。 $3\text{Q} \cdot (\text{H}_2\text{S})_{0.95}$ の単結晶の誘電率を測定し、顕著な異方性を見つけた。誘電損失は全測定温度領域で殆ど見出されなかった。同化合物の T_1 の温度依存性を調べ、5.5Kで緩和時間は $\tau_c = 4.5 \times 10^{-9}$ s であった。これらの実験結果より、空洞内の H_2S 分子はH-H軸をC軸に平行に保ちながら、C軸の回りに極めて自由回転に近い運動を行なっている事がわかった。同位体化合物 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OD})_2]_3 \cdot (\text{D}_2\text{S})_{0.92}$, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OD})(\text{OH})]_3 \cdot (\text{HDS})_{0.96}$ の熱容量測定を行なったが、顕著な同位体効果は見られなかった。これは、ゲスト分子のC軸回りの回転の中心が重心からずれていると仮定する事により説明できた。また、この結果は分光学的な研究結果と一致している。

HCl及び H_2S 化合物に対して、ホスト-ゲスト相互作用が原子-原子相互作用の和で表わされると仮定し、空洞内のゲスト分子の回転障壁の大きさを計算した。その結果、C軸の回りの回転に対する障壁が他の回転モードに比べて非常に小さい事が明確に示された。これは、上記の実験結果とよく対応する。以上の事から、両化合物のゲスト分子は、ホスト格子によって確保された狭い空間内での量子化された一次元回転体として考えられ、ゲスト分子の双極子間相互作用に由来する整列力によって秩序状態に至るものと結論される。

論文の審査結果の要旨

分子集合体の一形式としてのキノール包接化合物は、広範な非化学量論的組成をとりうる点で興味を持たれ、van der Waalsの生成に関する熱力学的考察以来、多くの研究が行われてきた。その主要な性質は、ホスト格子を作るキノール分子とゲスト分子の間の相互作用のみによって決定されるが、最近ゲスト分子間の相互作用を考慮する必要性が、しばしば強調されている。

請川治平君の論文は、正にこのゲスト間相互作用の存在を直接的に証明したものである。キノールで作られるホスト格子の籠の中に、 H_2S , HClあるいはその重水素化物のような、電気的双極子モーメントをもつ、小さいゲスト分子を導入した系で、その双極子間相互作用の直接的反映である相転移現象が、10K付近の低温域に現われることを精密な熱容量測定によって見出したのである。同時に単結晶を用いた誘電率を測定し、三方晶のC軸に垂直な方向と平行な方向で、誘電率の大きな異方性があることを見出して、これを説明しうるゲスト分子の運動状態に対しモデルを提出した。このモデルの妥当性は、籠の中でゲスト分子が受けるポテンシャルを実際に計算することによって裏付けされている。回転運動の異方性は、熱容量の解析結果やスピニング子緩和時間の測定結果をも満足に説明しうるものであり、一次元量子回転体としての描像の正しさを物語っている。

回転運動の研究は、専ら気体で行われてきた。本系にあっては、ホスト格子で確保された空間内での

回転運動を研究対象としたものである。ゲスト分子の静電的相互作用に由来する整列力によって秩序状態に至る過程を丹念に研究し、包接化合物の諸性質を理解する上で重要な貢献をなすものであって、理学博士の学位論文として十分価値あるものである。