

高圧下におけるシアノ化合物の
相転移と固相重合反応

1996年7月

山 藤 浩

①

学位論文

高圧下におけるシアノ化合物の
相転移と固相重合反応

1996年7月

山脇 浩

高圧下におけるシアノ化合物の相転移と固相重合反応

目次

論文要旨	1
第1章 序	2
第1節 緒言	2
第2節 シアノ化合物の性質	4
第3節 研究の動機と目的	5
第2章 実験手法	7
第1節 ダイヤモンドアンビル・セルによる高圧発生	7
第2節 高圧下でのラマン散乱測定	12
第3節 高圧下での赤外吸収測定	12
第4節 高圧下での粉末X線回折測定	13
第3章 シアン化水素	18
第1節 緒言	18
第2節 実験法	19
第3節 結果	20
3-1 相転移	
3-2 重合反応	
第4節 考察	22
4-1 相転移	
4-2 重合反応	
第4章 アセトニトリル	36
第1節 緒言	36
第2節 実験法	37

第3節 結果と考察	38
3-1 相転移	
3-2 重合反応	
第5章 テトラシアノエチレン	49
第1節 緒言	49
第2節 赤外吸収測定	50
2-1 実験法	
2-2 結果と考察	
第3節 粉末X線回折測定	61
3-1 実験法	
3-2 結果	
3-3 考察	
第4節 重合反応	65
4-1 結果と考察	
第5節 まとめ	66
5-1 相転移	
5-2 重合反応	
第6章 総括	76
第1節 分子間力と分子配列	
第2節 シアノ基の固相重合反応	
謝辞	81
参考文献	82

要旨

シアノ化合物の圧力による分子間力の変化と結晶構造の変化との関係、および高圧固相重合反応における共役ポリマー生成の可能性を研究した。シアニ化水素、アセトニトリル、テトラシアノエチレンの3種類の分子性結晶について、高圧下でラマン散乱、赤外吸収、粉末X線回折測定等を行った。

シアニ化水素は、高圧下でより密にパッキングするために、加圧により指向性の分子間力が最大になる配向から空間の充填率が最大になる配向へと移り変わっていくことがわかった。低温90 Kでのラマン散乱測定より、2 GPa以上ではphase IIから未知の結晶相phase IIIへの転移が起きていることを明らかにした。ラマン振動数のシフトとlibrational modeのピーク分裂の群論による振動解析から、このphase IIIでは分子軸方向にスライドしたPmm2構造と推定された。結晶中で直線分子鎖を形成しているシアニ化水素は、加圧と共に分子鎖をより密に束ねるため格子のab面の形が、phase Iの正方形からphase IIの長方形を経由して最密の正六角形へと近づいてゆき、途中で分子鎖間の反発により分子軸方向へのスライドを引き起こしてphase IIIへ転移することが分かった。

アセトニトリルに対しては室温でのラマン散乱測定を行い高圧下での相転移を調べた。アセトニトリル分子は低圧相では分子間の水素結合に有利な配向を取りジグザグの分子鎖を形成しているが、0.6 GPaで転移した高圧相では圧縮により水素結合に有利な配向をくずし、分子鎖間をより密にパッキングするために分子がhead-to-tail配列で並んだ直線分子鎖を形成する。アセトニトリルはシアニ化水素と同様に、一次元分子鎖のパッキングの問題として構造変化をとらえることができることを見いだした。

テトラシアノエチレンに対しては赤外吸収および粉末X線回折測定を行った。cubic相は常圧ですでに最密パッキングをとる安定相であるため、高圧下でも相転移を示さなかった。準安定相のmonoclinic相は熱力学的に安定なcubic相に移らず、3.5 GPaで別の準安定な高圧相に転移する事が見いだされた。このmonoclinic相と高圧相の間の相転移は可逆的であることも明らかにされた。この理由としては、テトラシアノエチレンは4つのシアノ基を突き出した嵩だかい分子構造のため分子の再配列にエネルギーを要し、monoclinic相はcubic相との間のエネルギー障壁を越えられず、速度論支配により高圧相との間の可逆転移を起こすものと推定された。

シアニ化水素、アセトニトリル、テトラシアノエチレンのいずれにおいても、固相重合反応が圧力により誘起されることが見いだされた。いずれもシアノ基部分が開裂して共役ポリマーが生成しており、アセチレン類で知られている $C\equiv C$ 三重結合部の重合反応と同様に、 $C\equiv N$ 三重結合部でも高圧固相重合反応が起きることが明らかになった。

第1章 序

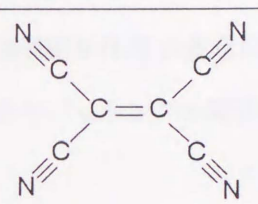
第1節 緒言

圧力は、温度とともに物質の状態を規定する重要な熱力学的因子である。温度・圧力により物質は気相、液相、固相と三態をとり、さらには、固相のなかでもさまざまな構造をもちうる。高圧研究の目的のひとつが、圧力による相転移現象を明らかにすることである。圧力誘起相転移による構造変化を調べることで、化学結合や物質間に働く相互作用についての理解も深まる。温度変化による相転移挙動に関しては、実験的な容易さもあり、多くの物質に対し調べられてきた。しかし、物質の相図は圧力と温度の2つの軸により描かれるものであり、両方の因子に関して研究して初めて、物質を理解できると考えられる。

ダイヤモンドアンビル・セルを代表とする圧力発生手段の発達により、物質に対して容易に高圧を加えることができるようになってきた。また、X線回折やラマン測定などの微小試料に対する計測手段も発展して、高圧研究に関する敷居の高さはなくなりつつある。しかし、高圧下における分子性固体に対する化学的なアプローチは未だ少ない。固体化学の立場から見た場合、高圧力は分子種を変えずに、分子間距離などの構造のみを変化させることのできる有効な手段であり、高圧化学は構造化学や固相反応化学との間に多くのテーマを持った学問領域であろう。

本研究では、分子性のシアノ化合物であるシアン化水素、アセトニトリル、テトラシアノエチレン（表1.1）について取り上げ、圧力誘起の相転移および固相重合反応に関する研究を行った。シアノ化合物の性質および研究の動機と目的について以下詳細に述べる。

表1.1 シアン化水素、アセトニトリル、テトラシアノエチレン
の分子構造と諸物性値¹⁾

	シアン化水素	アセトニトリル	テトラシアノエチレン (TCNE)
分子構造	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$	
分子量	27.03	41.05	128.09
双極子モーメント (debye)	2.940	3.913	0
沸点 (°C)	25.6	81.6	(120°C/760 Torrで昇華)
融点 (°C)	-13.4	-45	198 (sealed capillary)

第2節 シアノ化合物の性質

シアノ基 ($-C\equiv N$) は、ニトロ基などと並び強い電子求引基として知られている。このシアノ基を有するシアノ化合物は、しばしば分子内に大きな極性をもつ分子となる。また、シアノ基のついた π 共役系は electron poor となるため、シアノ化合物は電子受容体として優れた性質を持つものが多い。このため、シアノ化合物は有機伝導体などの研究に多く用いられてきた。

本研究で取り上げた、直線分子であるシアン化水素や直線分子に近い構造のアセトニトリルなどでも、強い電子求引基であるシアノ基 ($-C\equiv N$) を有するために大きな双極子モーメントを持ち (表1.1)¹⁾、双極子-双極子相互作用などにより結晶中では一次元分子鎖を形成する²⁴⁾。分子鎖間と比較して分子鎖内の相互作用は強いので、これらの結晶中では結晶構造を分子鎖のパッキングの問題として単純化して考えることができるであろう。分子鎖間相互作用の変化に応じて、分子鎖のパッキングも変わっていくことが予想され、分子鎖間の力とパッキングの関連を検討するのに適した系である。

また、シアノ基部分の $C\equiv N$ 結合は反応性が高く、分子間の接近に伴い三重結合が開裂重合することが期待される。高圧分子相での固相反応はアセチレン類などで研究され、 $C\equiv C$ 三重結合部分が圧力誘起による重合反応を引き起こすことが報告されており⁵⁻⁷⁾、シアノ化合物においても $C\equiv C$ 三重結合と類似の固相重合反応が圧力により起きることが予想される。三重結合の圧力誘起反応と反応開始時の分子間距離との関連性や反応機構に興味をもたれた。

π 共役系の広がった平面構造を取るテトラシアノエチレンは、直線分子群とは異なるパッキングの形態をとる。テトラシアノエチレンは、4つのシアノ基を対向した形でもつため極性を持たない。そして、分子間力よりも空間の充填率を優先したような結晶構造をとっていることが知られている。分子配列や重合反応機構を考察するうえで直線分子と平面分子の比較は重要である。

第3節 研究の動機と目的

第一の目的は、高圧分子相の構造相転移を分子間力と分子のパッキングの観点から理解することである。結晶中で働く分子間力としてはファンデルワールスカ（主として双極子-双極子相互作用による配向力、主として双極子-誘起双極子相互作用による誘起力、分散力）、交換斥力、電荷移動相互作用や水素結合などが知られている。分子間力は分子内結合力と比べて弱く、その影響も一般には近距離にしか及ばないので、分子内結合により分子の形は決まり、結晶中でもそのかたちはほとんど変わらない。この分子の形に従って空間充填率の高い構造を取ろうとすると、双極子-双極子相互作用や水素結合などに適した配向をとろうとする力の釣り合いにより分子性結晶の構造は決まる。シアノ基などの強い極性基を持つ分子からなる結晶の場合、分子間力の方が優勢となる傾向があり、双極子-双極子相互作用や水素結合などが最大になる分子配向をとろうとする。実際、シアン化水素 (2.940 debye) , アセトニトリル (3.913 debye) という大きな双極子モーメントを持つ分子 (表1.1) は、head-to-tail配列をとって結晶中で一次元分子鎖を形成することが知られている。このような結晶構造に対し、圧力は、分子間力を多少犠牲にしても分子をより効果的にパッキングする方向に働く。このため、圧力誘起相転移が期待され、その構造変化は分子間力と分子のパッキングの均衡のうえで起きていると考えられる。一方、常圧でも分子間力に適した配向よりもパッキング (充填率) が優先される場合がある。テトラシアノエチレン (TCNE) のcubic相は、図1.1のように平面分子が垂直に組み合わさり互いに入り込んだ配置をとり、常圧で既に最密パッキング構造をとることが知られている⁸⁾。このような構造に対しては、圧力誘起の相転移は期待できない。しかし、TCNEには室温で準安定相として存在するmonoclinic相が知られており⁹⁾、両相の相転移挙動の対比が注目された。

第二の目的は、シアノ基の高圧固相重合反応における共役ポリマー生成の可能性を調べる点にある。通常の高圧反応では結晶状態で分子は運動エネルギーをわずかしかもたないので、有機固体状態の反応のほとんどが熱反応ではなく光反応となる。固相光反応では、分子周辺のパッキングの性質の方が、しばしば分子本来の反応性よりも重要になり固相特有のトポケミカルな反応が進行する多くの例が報告されている。これに対し、分子固体の高圧下での反応は、未だ研究例は少ない。また、圧力により分子間の距離を接近させることで熱反応を誘起することが可能と考えられる。そこで、反応性の高い $C\equiv N$ 三重結合の開裂重合による共役ポリマー生成の可能性について検討した。

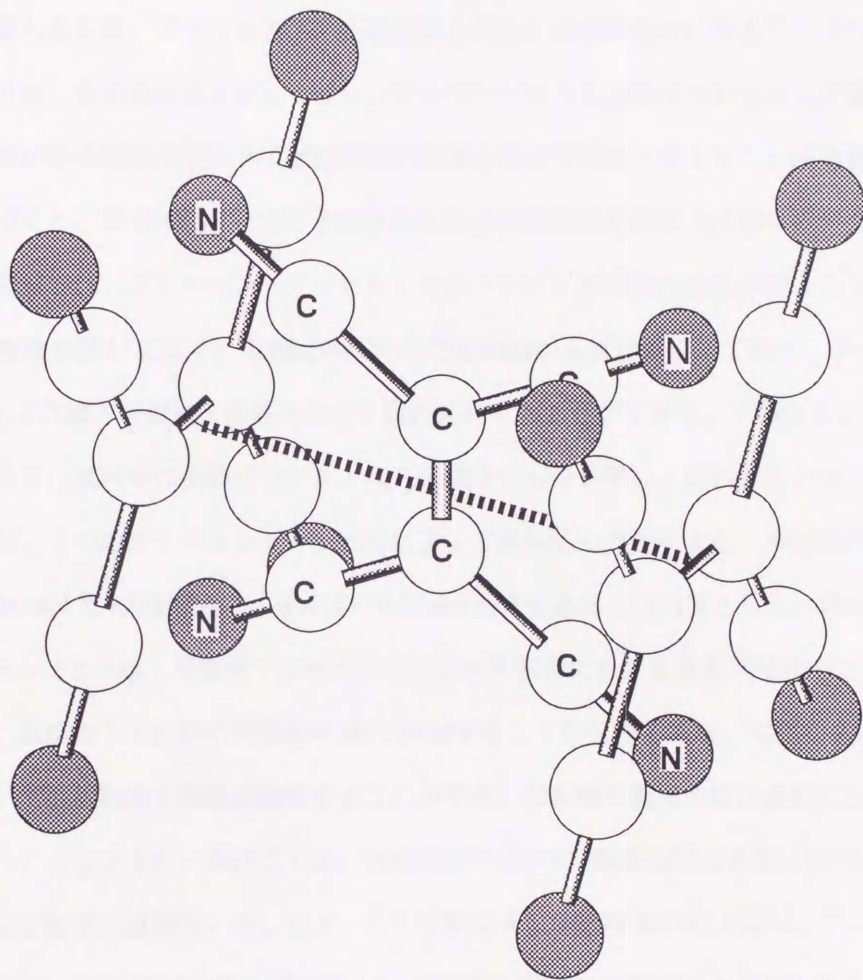


図1.1 テトラシアノエチレン (TCNE) のcubic相の結晶構造
 平面分子が垂直に組み合わせり互いに入り込んだ配置をとり、
 最密パッキング構造になっている。

第2章 実験手法

第1節 ダイヤモンドアンビル・セルによる高圧発生

本研究において、加圧は最大15 GPaまでの圧力範囲で行った。分子性結晶の圧力による圧縮の程度を見積もるには、グラファイトの圧縮曲線を求めた実験が参考になる¹⁰⁾。グラファイト層間の分子間力は、分子性結晶と同じくファンデルワールス力と交換斥力が主として働いており、層間の圧縮率が分子性結晶中の分子間距離の圧縮率とほぼ同程度と考えることができるからである。これに基づくと、10 GPaの圧力は分子性結晶中の分子間距離を約10%圧縮する圧力に相当する。この圧力領域では、ダイヤモンドアンビル・セル (DAC) が有効な加圧手段として使われる。DACの主要部を図2.1に示す。上部はDAC中心部を側面から見た断面図であり、ダイヤモンドアンビル越しにX線・可視光・赤外光などを試料に当てることができる。下部はガスケット面での断面図である。試料部は金属ガスケットに穴を開けたものを用い、試料と圧力マーカであるルビーを入れ、2つのダイヤモンドアンビルによって挟み込んで加圧する。本研究では金属ガスケットとしてInconel X-750を使用し、約0.25~0.30 mmの穴をあけて試料部とした。DACは、光学窓のダイヤモンドがX線・可視光・赤外光など広い波長領域にわたる光を透過することから分光測定に適し、高圧力下の試料の状態をin situで測定することが可能である。可視光を通すことで高圧下においても試料部を顕微鏡観察することができ、相転移の観察や重合過程における色の変化などを追うこともできる。本研究では、分光測定に応じて2種類のDACを使い分けた。ラマン散乱測定および粉末X線回折に対しては、くさび駆動式のDACを用いた (図2.2)¹¹⁾。赤外吸収測定に対しては、第3節で後述するMerrill-Bassett型の小型DAC (図2.3) を使用した¹¹⁾。この小型セルはくさび駆動セルに組み込むことで、アンビルの平行度を保ちながら加圧することができ、クランプすることで圧力を維持したまま取り出して測定に用いることができる。

圧力は、試料とともに封じ込んだルビー小片の蛍光 R_1 lineから決定された。ルビーの蛍光シフトを圧力マーカとして使うことは、ギガパスカル・オーダーの圧力の標準的決定法として確立している手法である。20 GPaまでの圧力範囲では圧力に対するルビーの蛍光シフトは直線的に変化し、

$$P(\text{GPa}) = 0.365 \Delta\lambda(\text{nm}) \quad (2-1)$$

で表される¹²⁾。100 GPaまでの圧力に対して拡張された、ルビー蛍光シフトは(2-2)式で表される

ことが報告されている¹³⁾。

$$P(\text{GPa}) = 380.8 \left[\left(\frac{\lambda_0 - \Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^5 - 1 \right] \quad (2-2)$$

本研究では、15 GPaまでの圧力範囲で実験を行っているので(2-1)式を用いた。これは、ちょうど(2-2)式の1次近似式となっている。ルビー蛍光シフト法は低温下での圧力測定にも適用できるが、蛍光シフトの温度依存性と圧力依存性を分離して考える必要がある^{14,15)}。低温高圧測定では、その温度における常圧のルビー蛍光ピークからのシフトを用いて同様の式で圧力を求めることができた。

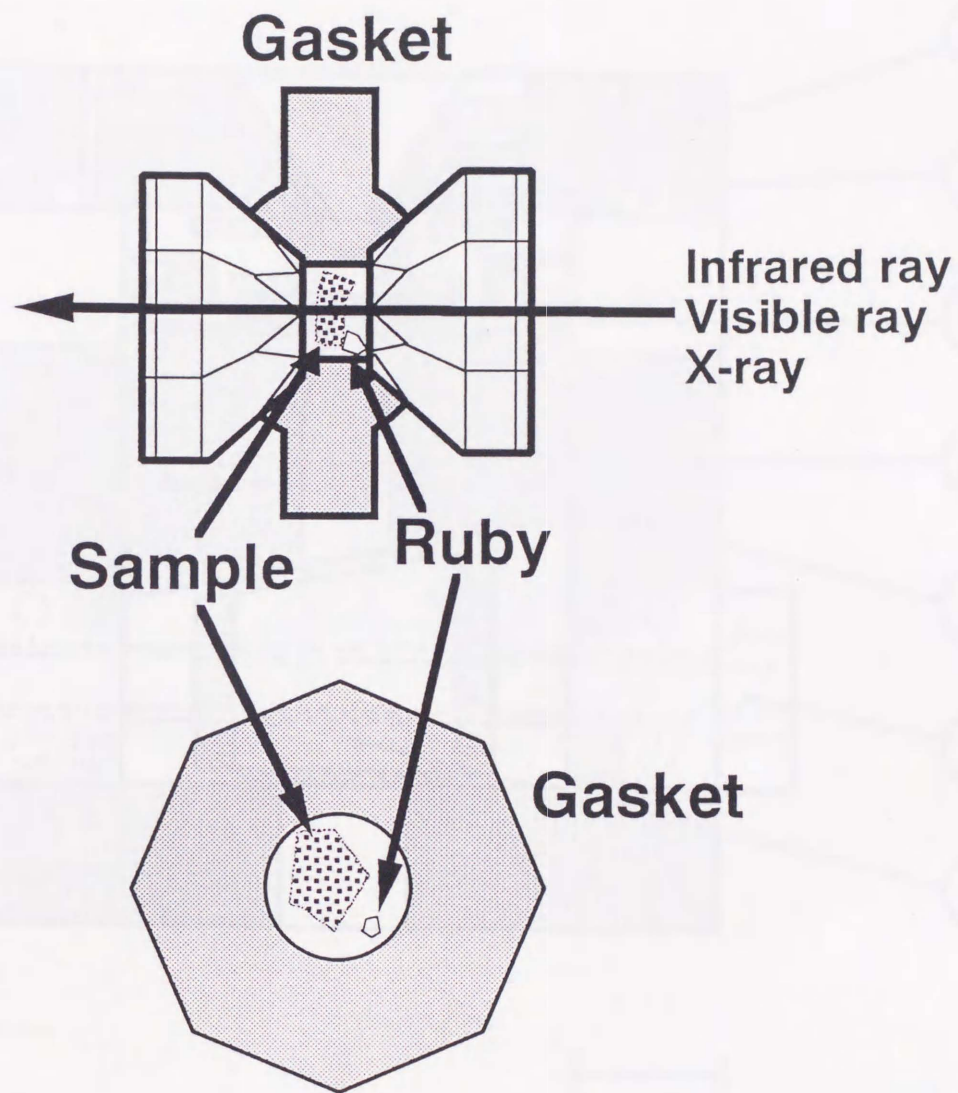
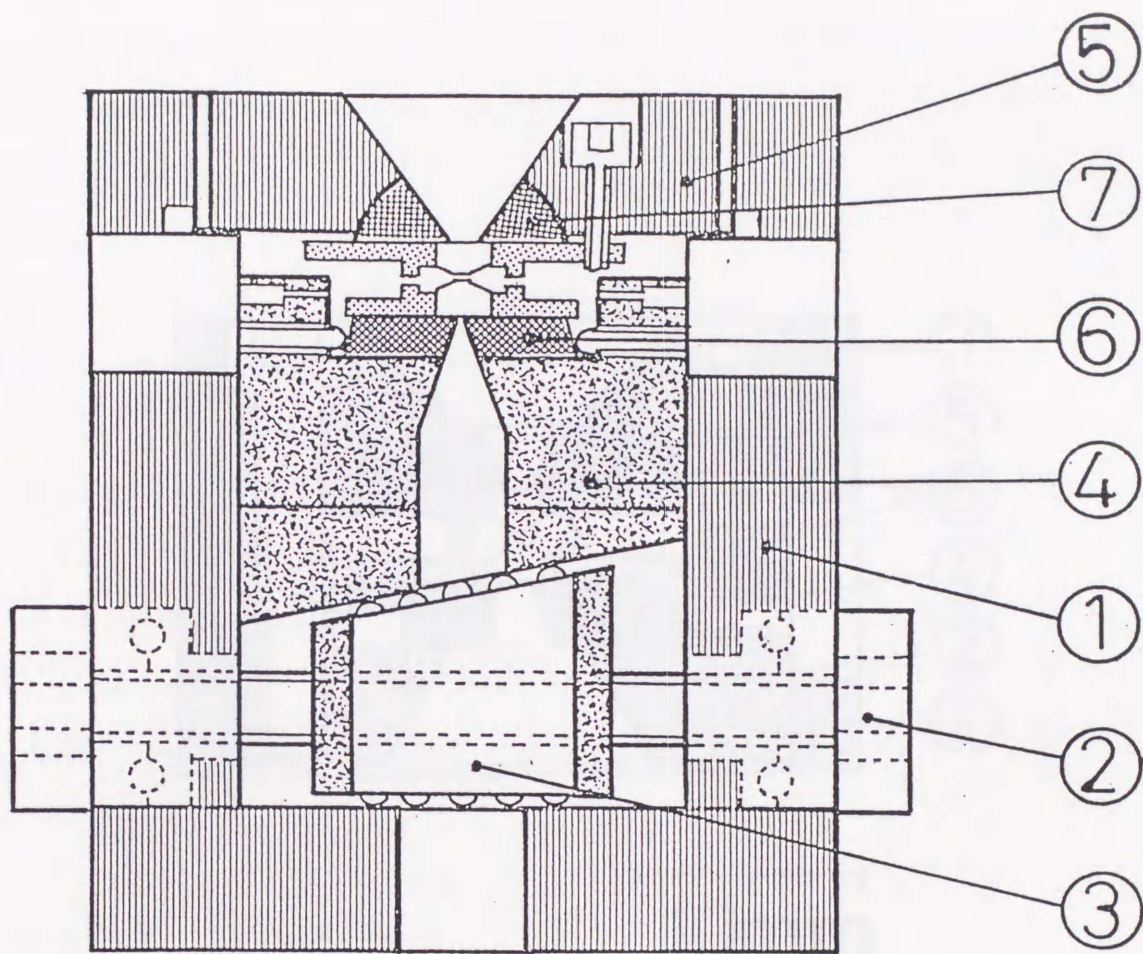


図2.1 ダイヤモンド・アンビル・セルの中心部

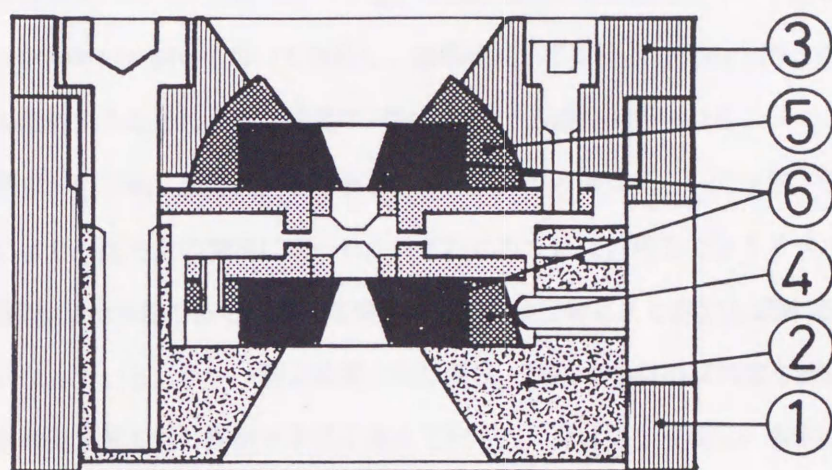
上図はDAC中心部を側面から見た断面図で、下図がガスケット面での断面図である。試料部は金属ガスケットに穴を開けたもので、試料と圧力マーカであるルビーを入れ、2つのダイヤモンド・アンビルによって挟み込んで加圧する。アンビルは赤外光、可視光、X線を透過する。



10mm

図2.2 くさび駆動式ダイヤモンド・アンビル・セルの側面図

- 1.ボディ、2.送りねじ、3.くさびプレート、4.可動ピストン、5.固定ピストン
 (上ふた)、6.アンビル受け皿(プレート)、7.アンビル受け皿(半球状)



10mm

図2.3 小型ダイヤモンド・アンビル・セルの側面図

両側の開口角が広く、赤外吸収測定に適する。くさび駆動式ダイヤモンド・アンビル・セルにセットして加圧できる。

1.ボディ、2.可動ピストン、3.固定ピストン(上ふた)、4.ホールド・リング、5.サポート半球、6.アンビル受け皿(プレート)

第2節 高圧下でのラマン散乱測定

圧力による分子間力の変化や相転移点を知るためには、分子内および分子間の化学結合状態を反映する振動分光法が有効である。振動分光法の一つであるラマン散乱スペクトルでは、分極率の変化する分子内結合の振動モード及び格子振動モードを観測することができる。これらの振動モードは結晶中の分子間力の影響を受けピーク・シフトするほかに、結晶格子の変化に敏感な格子振動モードでは相転移に伴いピーク位置のとびやピーク数の増減が見られる。ピーク数の変化を振動状態に関するcorrelation diagramを用いて解析し、結晶場によるピーク分裂の予測と実際に得られたスペクトルの比較することにより、結晶の対称性に関する情報が得られる。ラマン散乱測定は、本研究の初期においては、加分散ダブルモノクロメーターと検出器として光電子増倍管を組み合わせた装置により一圧力点の測定に約一日かけて行われていた。現在ではトリプルポリクロメーターと高感度2次元検出器であるCCD（電荷結合素子）検出器により測定も短時間（約30分）で行えるようになっている。ラマン測定装置の光学系は、DAC中の微小試料部を測定するために、高倍率かつ長作動距離をもつ顕微光学系を組んで行った。具体的な構成は、各章の実験法についての記述で述べる。

第3節 高圧下での赤外吸収測定

もう一つの振動分光法である赤外吸収スペクトルは、光の選択則が異なるため観測できる振動モードがラマン・スペクトルとは異なり、相補的な情報が得られる。ラマン散乱では分極率の変化するモードを観測するのに対し、赤外吸収では双極子モーメントの変化するモードを観測することができる。赤外スペクトルは、ラマン散乱スペクトルと異なり格子振動領域の測定が行えないという短所を有するが、その一方でラマン散乱より定量性に優れ、試料からの蛍光などの影響も受けにくい。重合生成物のピークの成長を観測することにより重合過程を追跡することができる。赤外スペクトル測定は、カセグレン鏡を使用した顕微光学系で行われた（図2.4）。透過光学系での測定のため、セルの両面とも広い開口角を有し、光学系の開口角とマッチングがとれている必要がある。また、カセグレン鏡の作動距離の中に納まるくらいにDACの厚みが十分薄くないといけない。そこで、赤外吸収測定のために開口角約60度・厚さ20mmの小型DACを使用し

た(図2.3)。赤外領域にはダイヤモンド自体の吸収帯が 2000 cm^{-1} 付近に存在し、この領域での今までの高圧IR測定が妨げられていた。そこで、厚さ 1.0 mm の薄いダイヤモンドアンビルを使用することで、ダイヤモンド吸収帯の領域においても10数%の透過率を確保し、ダイヤモンドのIRスペクトルとの差スペクトルをとることで 2000 cm^{-1} 付近の領域も測定を可能にした。図2.5には、常圧下DAC中で測定されたTCNEのスペクトル例を示してある。図2.5aの上部のスペクトルがダイヤモンドアンビルのみの吸収スペクトルであり、下部がアンビルで挟み込んだTCNEのスペクトルである。ダイヤモンドの吸収の上にTCNEの吸収ピークがのっている。図2.5bが、これらの差スペクトルであり、縦軸をAbsorbanceに変換してある。ダイヤモンドの吸収が除去され、試料のTCNEのみのスペクトルが得られている。 2000 cm^{-1} 付近の領域は、シアノ化合物に特徴的な $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動ピークの現れる領域であるためシアノ化合物の測定にはかかせない領域であり、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動ピークも含めた高圧IR測定が本研究で可能となった。

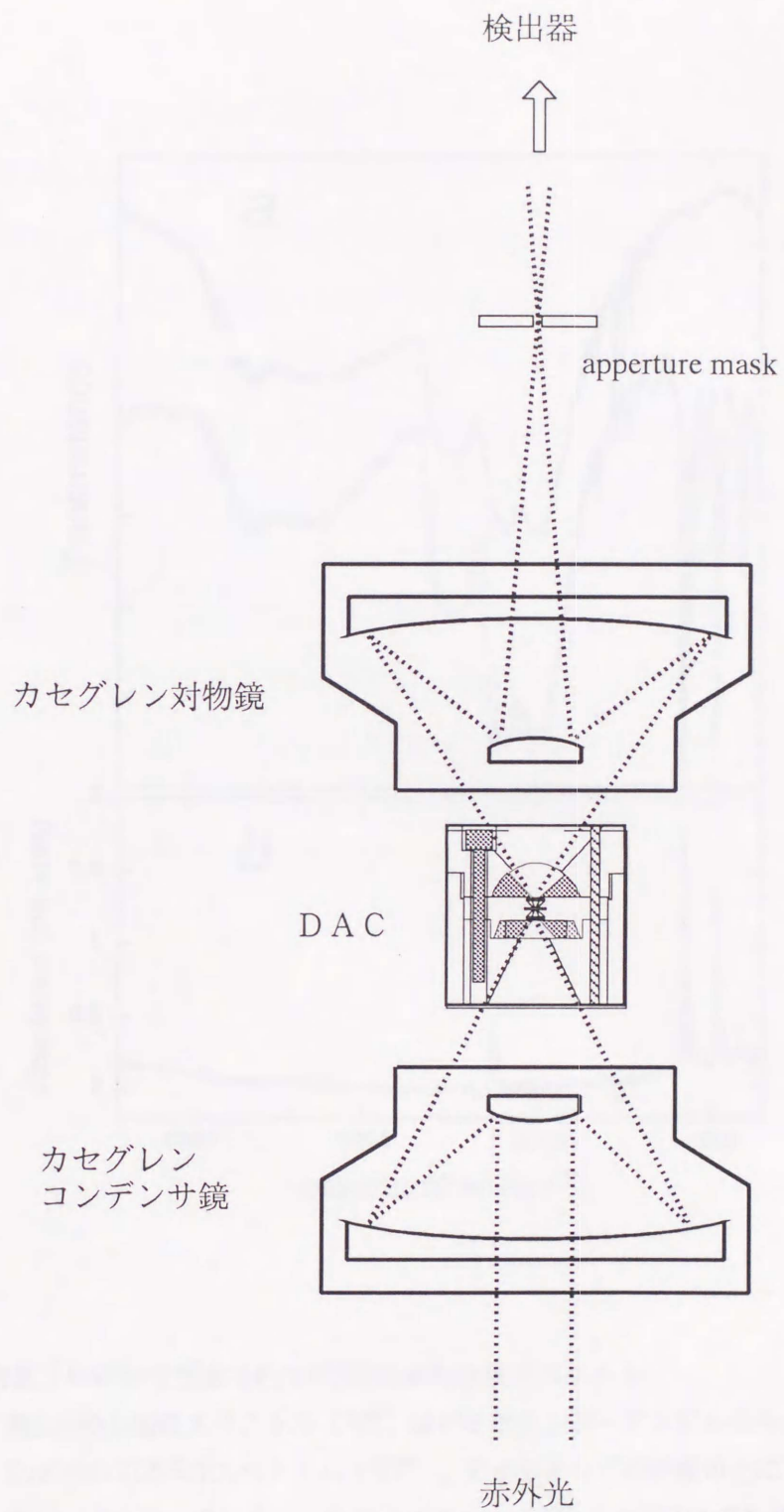


図2.4 赤外吸収測定用の顕微光学系主要部分
カセグレン・コンデンサ鏡で赤外光を試料に集め、カセグレン対物鏡で透過光を集光し、アパーチャー・マスクで切出した光を検出器へ導く。

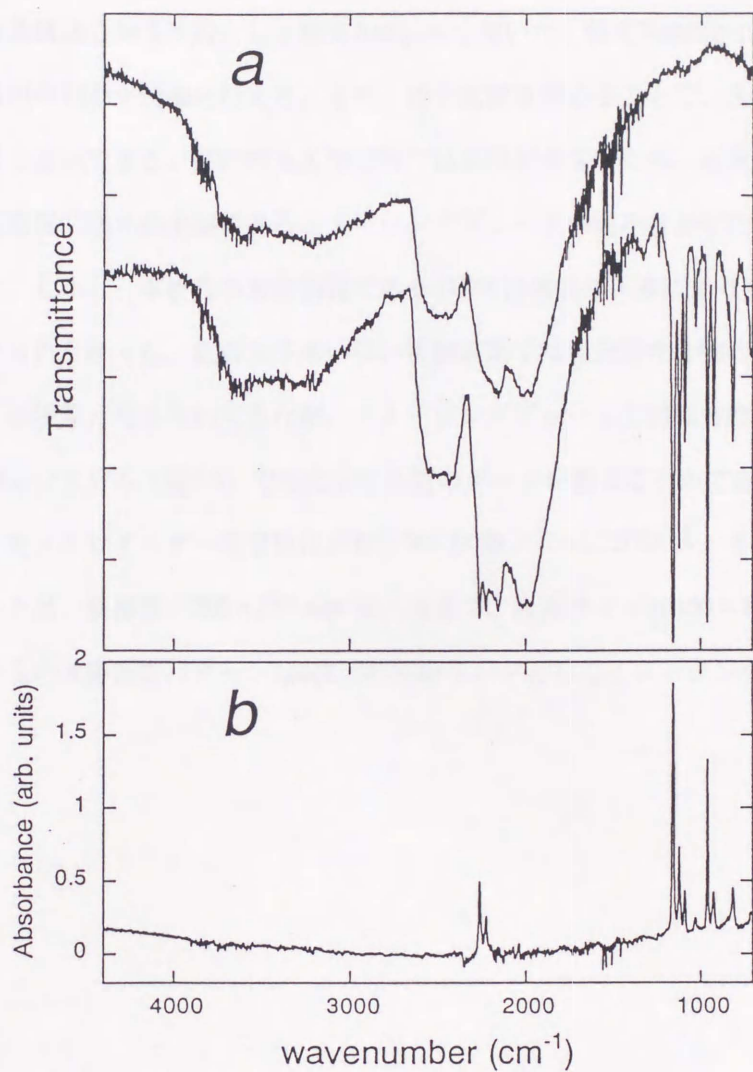


図2.5 常圧下DAC中で測定されたTCNEの赤外吸収スペクトル

図2.5aの上部のスペクトル(%T)はダイヤモンド・アンビルのみ、下部がDAC中のTCNEのスペクトル(%T)。ダイヤモンドの吸収の上にTCNEの吸収ピークがのっている。この差スペクトル(Abs.)が図2.5bであり、TCNEのみのスペクトルが得られている。

第4節 高圧下での粉末X線回折測定

高圧下での結晶構造を知る手段として粉末X線回折を用いた。粉末X線回折は回折パターンの比較により結晶相の判別が明確に行える。また、格子定数を求めることで、圧力による格子の圧縮の様子を知ることができる。高圧粉末X線回折では試料が少ないため、従来、強力なX線源である放射光と高感度二次元検出器であるイメージングプレートの組み合わせたシステムで主として行われてきた。しかし、本研究の対象物質であるTCNEは強力なX線により変質してしまうため放射光は用いられなかった。放射光を用いない実験室系では軽元素化合物の高圧X線回折は散乱強度が弱いと困難と考えられてきたが、イメージングプレートと回転対陰極X線発生装置の組み合わせた測定システム（図2.6）でも十分に良質のデータを得ることができた。照射X線は、グラファイト・モノクロメーターで単色化されたMo K α 線 ($\lambda=0.71069 \text{ \AA}$) を使用した。イメージング・プレートは、検出面が $200 \times 250 \text{ mm}^2$ の大きさで、画素サイズが $100 \times 100 \text{ mm}^2$ のものを用いた。試料からのX線回折パターンは2次元の回折リングとしてイメージング・プレートに記録された。

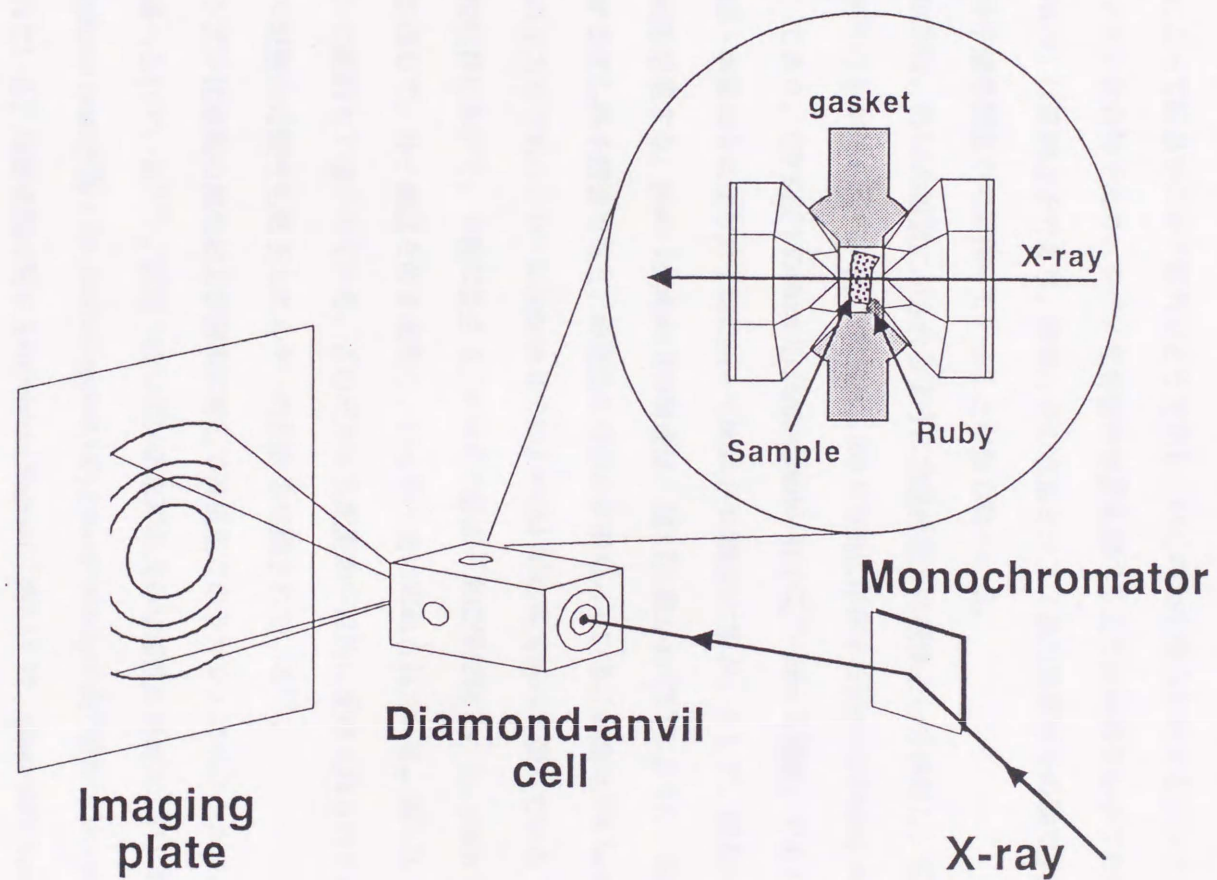


図2.6 イメージングプレートと回転対陰極X線発生装置を組み合わせた粉末X線回折測定システム。グラファイト・モノクロメーターで単色化されたMo Ka線 ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) をDACの試料部に照射し、回折線をイメージングプレート上に記録する。

第3章 シアン化水素

第1節 緒言

この章では、低温・高圧下のシアン化水素 ($\text{H-C}\equiv\text{N}$) のラマン散乱スペクトルを測定し、圧縮によって結晶中の分子配列がどう変化していくのかを明らかにする。シアン化水素は最も単純なシアノ化合物であり、シアノ化合物の性質を調べる上で基本的な分子である。シアン化水素 (HCN) は直線分子であり、隣接分子の水素とシアノ基の窒素原子の間で水素結合を形成し、直線分子鎖を結晶中で形作っていることが知られている。

HCN は、図3.1の相図に示されるように室温付近では液体として存在し、低温で2つの結晶相を持つことが知られている。170 Kから260 Kの間に存在するphase Iはtetragonal相 ($C_{4v}^9 - I4mm$ 構造) であり、170 K以下のphase IIはorthorhombic相 ($C_{2v}^{20} - Imm2$ 構造) である¹⁶⁾。両相でHCN分子は、水素結合により分子軸に沿ってhead-to-tail配列に並ぶ。そして、結晶 c 軸に平行な直線分子鎖を形成する。phase Iとphase IIの構造は、図3.2に描かれているように、単位格子に2分子を有する体心格子構造であり、 ab 底面の形のみが異なっている。 ab 面は193 Kのphase Iで $4.63 \times 4.63 \text{ \AA}^2$ の正方形であり、153 Kのphase IIで $4.13 \times 4.85 \text{ \AA}^2$ の長方形へと歪んでいる (図3.2の下部)。この相転移において、 c 軸の長さは、 4.34 \AA でほぼ一定に保たれている。phase Iからphase IIの相転移を通して、分子鎖はそのまま残り、いっそう密に束ねられている。図3.2にはHCN分子は平行に配列して描かれている。この平行配置が一般的に受け入れられているが、アンチ平行配置の可能性も格子エネルギー計算から指摘されている¹⁷⁾。

シアン化水素の液相および固相に対しては低温でのラマン・スペクトルにより振動状態に関して調べられている^{18,19)}。固相ではシアン化水素の大きな極性のために、 H-C-N bending やlibrational modeが各々longitudinal-optical(LO)とtransverse-optical(TO)モードへ分裂することが観測されている。振動状態に関するcorrelation diagram (表3.1) は、phase IIのlibrational modeに対し2つのラマン活性モードを予測しているが、低温のphase IIにおいては、この分裂は観測されていない。室温での高圧ラマン測定は、ラマン振動数の増加率の変化より0.8 GPaでのphase Iからphase IIへの転移を見いだしている (図3.1)^{20,21)}。この報告では高圧下のphase II ($Imm2$ 構造) に対して、 $Imm2$ 構造に予測された分裂に対応したlibrational TO modeの低波数側の肩の出現が1.3 GPaで測定されたスペクトル上に検出されている。しかし、明確なバンド分裂の観測には至っていない。

phase IIへのさらなる圧縮は、HCN分子の重合を引き起こすので、室温での1.3 GPa以上の詳細な相転移研究は妨げられている²¹⁾。

本研究では、重合反応を十分に抑制するために低温下でHCN結晶のより高密度な状態を作りだしラマン散乱スペクトルを測定した。観測したスペクトルをもとに相転移に関連した分子再配列について論議し、HCN結晶のアンチパラレル配置の可能性を排除できることも示した。また、低温・高圧下で見いだされた重合反応の生成物を常温・常圧に回収してIRスペクトルを測定した。

第2節 実験法

シアン化水素 ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$) は、 NaCN と H_2SO_4 の反応により、常法に従って合成された²²⁾。生成したHCNガスは、温められた CaCl_2 管を通して乾燥させたのち、ドライアイスで冷却して凝縮させた。ラマンおよびIRスペクトル上では不純物や水分のピークは観測されず、測定に十分な純度の試料であることが分かった。

ダイヤモンド・アンビル・セルへのサンプリングは、ドラフトチャンバー排気装置中に設置されたグローブ・ボックスを窒素置換して、その中で行われた。まずセルを液体窒素により冷却し、ガスケットの穴に液体HCNを滴下した。滴下したHCNはただちに固化し、その状態でDACに封じ込めた。室温までもどった後、DACをグローブ・ボックスから取り出し、ラマン測定光学系の液体窒素冷却クライオスタットにセットした。クライオスタットは2つの光学窓(石英製)を持ち、可視領域の光学測定が可能である。試料の温度は、DAC側面に取り付けられたクロメル-アルメル熱電対によりモニターした。DAC側面と試料部の温度差は、あらかじめ両方に熱電対を置いた予備実験によりキャリブレーションした。

図3.3にラマン散乱測定装置の光学系を示す。光源は、Arレーザー(水冷式総合2 W、NEC製GLG3260)を用いた。波長514.5 nmのレーザー光を自然放出光を除去するために干渉フィルターに通し、 $f=70$ mmのレンズにより斜めから集光して、クライオスタット中のDACの試料部に約0.1 mmのスポットとして照射した。レーザー光の強度は試料部で約30 mWであった。散乱光はカメラレンズ($f=135$ mm)により集められ、 $f=70$ mmの単レンズで分光器のスリット上に集光された。分光器は、トリプルポリクロメータ(SPEX 1877 Triplemate, 焦点距離600 mm, $f/6.3$)を使用した。この分光器は前2段が差分散ダブル分光器(Filter stage)であり、後段がシングルポリクロメータ(Spectrograph stage)として構成されている。まず前段のFilter stageでレイリー光が除去され

る。次に後段で回折格子 (1800 groove/mm) により分光された光が、液体窒素冷却の CCD 検出器 (charge-coupled device, back-illuminated type) により検出される。良質のスペクトルを得るために 100–400 秒積算した。分解能は約 1 cm^{-1} で、すべての測定は $90 \pm 1 \text{ K}$ で行われた。DAC 外側のダイヤモンドアンビル裏面部分に付けたルビー・チップの蛍光 R_1 line を基準として、試料部内のルビー蛍光シフトにより圧力を決定した^{14,15)}。基準とした常圧のルビーは熱伝導率の高いダイヤモンドに接しているため、その温度は試料部と同じ 90 K とみなすことができる。

第3節 結果

3-1 相転移

シアン化水素のラマン散乱スペクトルを 90 K で 5 GPa まで測定した。この温度では、すでに HCN は phase I から phase II へと相転移している。この phase II に対し、HCN 分子のラマン活性な基本振動モード (C-H 伸縮振動、C≡N 伸縮振動、H-C-N 変角振動、librational モード) はすべて観測された。HCN のラマン活性な振動モードを図 3.4 に示す。HCN 孤立分子は、 A_1 モードに帰属される C-H 伸縮振動・C≡N 伸縮振動モードと E モードの H-C-N 変角振動・回転運動モードを有している。結晶中の librational モードは孤立分子の回転運動モード (R_{xy}) に対応しており、correlation diagram (表 3.1) によれば、E モードに属する librational TO モードは phase II では 2 つの成分 (B_1 , B_2) をもつ。

90 K におけるシアン化水素の librational 領域のスペクトルを図 3.5 に示す。図 3.5(a) は 0.1 GPa で測定された librational モードであり、TO と LO への分裂が見える。Imm2 構造に対する correlation diagram (表 3.1) は、librational TO mode が 2 成分に分裂することを示すが、 0.1 GPa では分裂幅が小さいためシングル・ピークとして観測されている。図 3.5(b) は、 3.6 GPa で測定された高圧下でのスペクトルである。librational TO モードが明確に 3 本に分裂しており、LO モードも分裂しかかっている。3 本への分裂は correlation diagram (表 3.1) の予測と異なっており、明らかに phase II から新しい高圧相 (phase III) への転移が起きたことを示す。

図 3.6 にラマン・シフトの圧力依存性を示す。C-H 伸縮振動の振動数は圧力とともに低波数側にシフトし、分子鎖内の水素結合が強まっていることを示す。他のモードの振動数は、圧力とともに高波数側にシフトする。librational TO モードは徐々にピーク分裂して行き、 0.6 GPa で 2 本、 2 GPa 以上で 3 本のピークの存在が観測された。 2 GPa 以上ではすでに相転移が起きて phase III へ移っ

たことは明らかである。ラマン振動数を圧力の関数として2次式でフィットした結果が次の通りである。

$$\omega_{\text{C-H}} = 3124.9 - 12.2P + 0.67P^2,$$

$$\omega_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2099.0 + 3.0P - 0.32P^2,$$

$$\omega_{\text{H-C-N}}(\text{LO}) = 829.6 + 12.1P - 0.53P^2,$$

$$\omega_{\text{H-C-N}}(\text{TO}) = 844.5 + 16.0P - 1.14P^2,$$

$$\omega_{\text{lib.}}(\text{LO}) = 249.8 + 20.6P - 1.24P^2,$$

$$\omega_{\text{lib.}}(\text{TO}) = 174.8 + 18.5P - 0.81P^2,$$

$$\omega_{\text{lib.}}(\text{TO}) = 172.7 + 23.0P - 0.84P^2,$$

$$\omega_{\text{lib.}}(\text{TO}) = 175.6 + 28.3P - 1.45P^2,$$

ここで、振動数(ω)の単位は cm^{-1} 、圧力(P)の単位はGPaである。実験精度内で分子内振動モード、librationalモードとも5GPaまで連続的にシフトしてゆく。連続的なシフトは相転移に伴う分子配列の大幅な組み替えがないことを示す。特にC-H伸縮振動モードは分子間の水素結合状態を敏感に反映するモードであるが、圧力とともに連続的に変化することから、HCN分子は結晶中で直線分子鎖を維持していると推定された。

3-2 重合反応

シアン化水素は、90 Kの低温においても、4 GPaを越えたあたりから徐々に黒褐色を呈し始め、すべてのバンドのラマン強度も減少がみられた。常温・常圧に回収した試料の写真を図3.7に示す。回収試料は黒褐色の固形物であり、重合生成物であると考えられる。この試料のIRスペクトルを測定したところ、3346, 2202, 1646 cm^{-1} に強いピークが観測され、それぞれN-H伸縮モード, C \equiv N伸縮モード, N-H変角モードと帰属された(図3.8)。N-H伸縮, N-H変角モードの存在は、重合に伴いHCNの炭素上から窒素上への水素移動が起きてN-H結合が新たに生成したことを示す。C \equiv N伸縮振動ピークは、HCNモノマーのピーク(2097 cm^{-1})とは明らかに振動数が異なることから、重合生成物由来のピークと考えられる。よって、生成したポリマーがシアノ基(C \equiv N結合)を有していることを示す。

第4節 考察

4-1 相転移

まず、90 K・2 GPa付近で見いだされたphase II-phase III間の相転移について考察する。ラマン振動数の圧力依存性（図3.6）から、相転移に伴う構造変化は小さく一次元分子鎖が相転移後も残っていると考えられる。したがって、HCN結晶におけるこの転移は直線分子鎖のわずかな再配列として記述できるであろう。結晶c軸に沿った分子鎖のスライドするモデルが、この構造の一つの候補である。高密度化が分子鎖の束にスライドを引き起こすことは容易にイメージできる。HCNのImm2構造では、コーナーにある分子と中央に位置する分子は等価である。この中央に位置する分子がc軸方向にわずかに押し上げられると、対称性は C_{2v}^{20} -Imm 2構造から C_{2v}^1 -Pmm 2構造へと低下する。図3.9は、HCNのPmm2構造をbc面に投影したものである。コーナーと中央の2つの分子は非等価になる。Pmm2構造に対するcorrelation diagram（表3.1）は、librational TOモードが4成分（ A_1, A_2, B_1, B_2 ）に分裂することを示し、少なくとも3成分あるという実験事実と矛盾しない。1本足りないピークは他のピークと重なっているのであろう。correlation diagramからも、phase IIIの構造として中央の分子がスライドしたPmm2構造が妥当と考えられる。

もう一つの可能な構造変化は、格子のab面の形の変形である。既知の、170 Kでのphase Iからphase IIへの転移の場合、ab面の形が正方形から長方形へ変化した¹⁶⁾。これは、分子鎖がab面内でより密にパッキングしようとした結果である。II-III構造転移において、さらなる圧縮によりb/aの比が増加してゆき、直線分子鎖が最密の正六角形にパッキングすることを期待するのは自然である（図3.10）。この最密パッキングのとき、b/aの比は $\sqrt{3}$ になる。しかし、そのようなab底面の変形はphase IIの空間群から対称性を低下させない。librational TOモードの分裂も起こらないはずである。実際には、II-III構造転移でピーク分裂が観測されているので、ab面内の変形だけでは実験結果を説明できない。従って、やはり分子鎖のスライド・モデルが最も有力な候補である。

今までの議論は、隣接分子鎖同士は平行に配向した配置に基づいている。ある理論計算は、最近接の分子鎖同士がアンチ平行に並んだ配置の形成の可能性を指摘している¹⁷⁾。もし、phase IIに対してこのアンチ平行配置を採用すると、空間群は D_{2h}^{13} -Pmnmと帰属される。その場合には、ab面内での変形はもちろん、分子軸に沿ったスライド機構によっても結晶の対称性

はこれ以上変化しない。したがって、librationalモードの分裂も期待されない。本研究でのラマン測定の結果は、このアンチパラレル配置モデルを排除し、X線回折¹⁶⁾や他の理論計算^{23,24)}によって提案されているパラレル配置モデルの方を支持している。

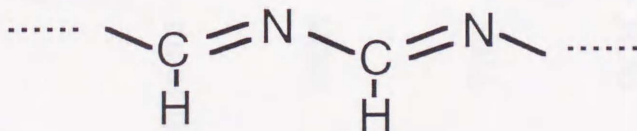
4-2 重合反応

重合生成物に対して得られたIRスペクトル(図3.8)は、塩基触媒によるアニオン重合により得られているHCNポリマーのIRスペクトルとよく一致する。この塩基触媒重合ポリマーは azulmic acidと呼ばれ、その構造は図3.11のように推定されている²⁵⁻²⁷⁾。azulmic acidはC=N共役系を有した環構造をとっており、多くのアミノ基やシアノ基を持つ。IRスペクトルの類似から高压重合反応においても同種の共役環化ポリマーが生成したと推測される。生成物にN-H結合が存在することから、C≡N三重結合が開裂重合して環状骨格を形成するとともに、Hを引き抜いてN-H結合が生成したものと考えられる。水素の移動が反応機構に含まれることから、Scheme 3.1のように、HCNから解離したプロトンが他のHCNに付加して反応中間体が生成していることが予想される。このようなHCN自身が酸触媒として働く重合開始過程が起きている可能性が高い。



Scheme 3.1 酸触媒による重合開始過程のモデル

一方、当初予測したScheme 3.2のような-(C=N)_x-共役鎖による一次元共役ポリマーの生成は、IRスペクトル上では見いだされていない。



Scheme 3.2 当初、期待されたアセトニトリルの圧力誘起固相重合生成物

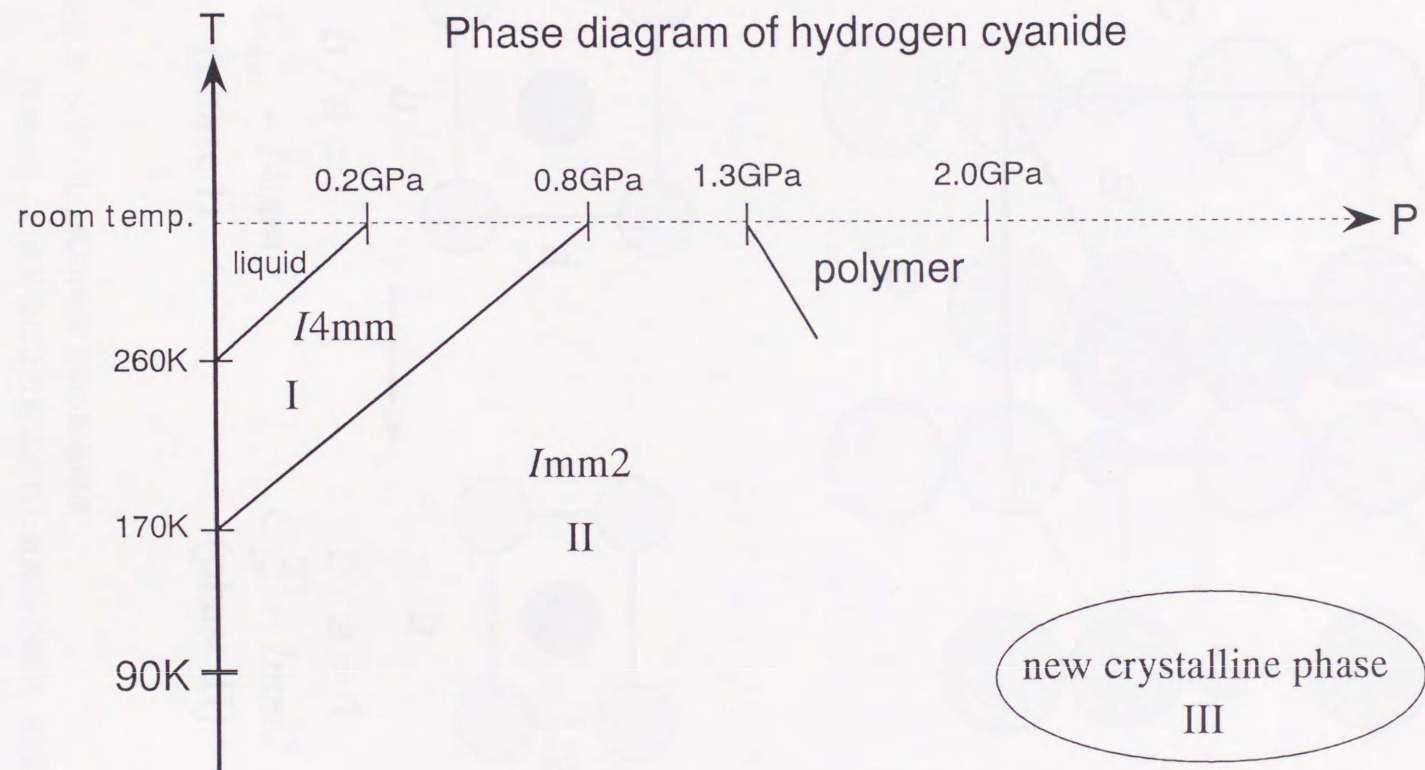


図3.1 シアン化水素の相図
2つの結晶相phase I, IIが既知であり、それぞれtetragonal相 C_{4v}^9-I4mm 構造、orthorhombic相 $C_{2v}^{20}-Imm2$ 構造である。

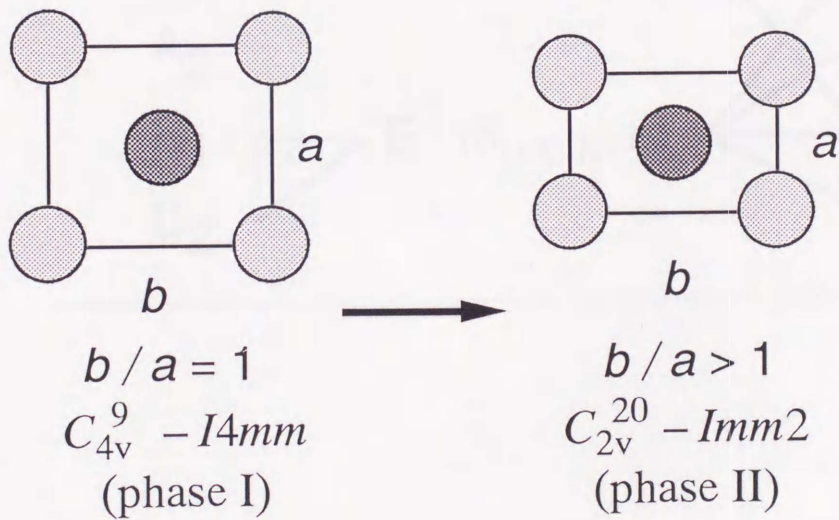
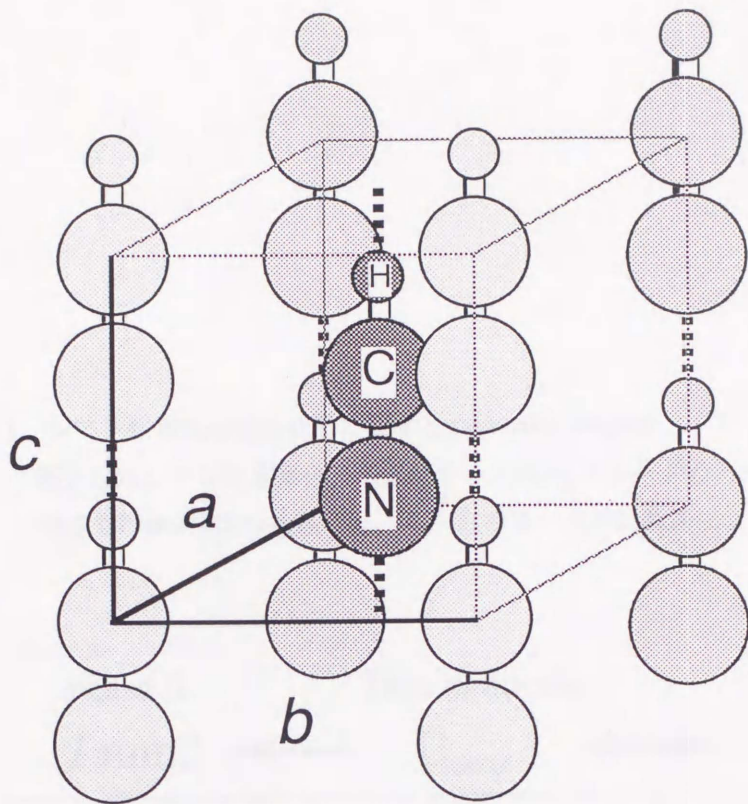
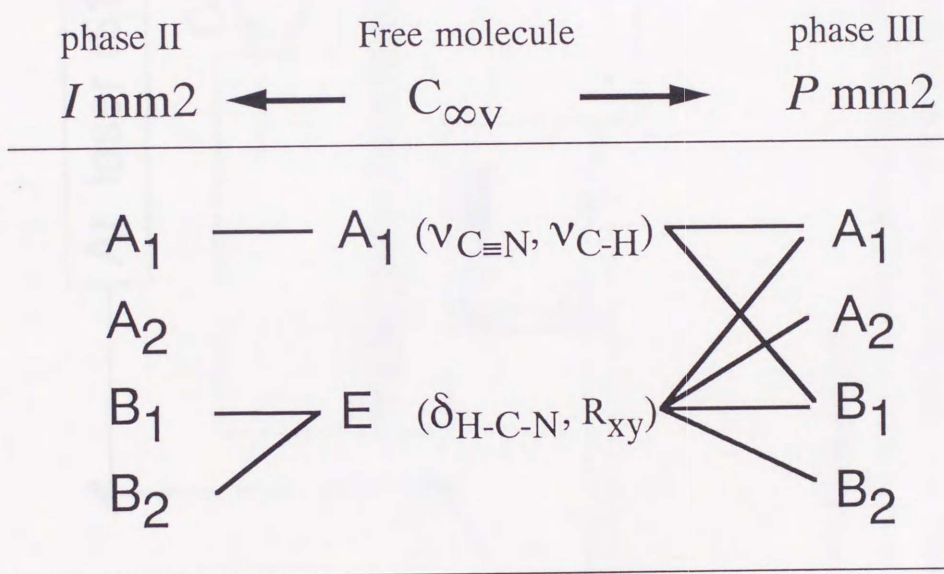


図3.2 シアン化水素のphase I, IIの結晶構造

両相とも、水素結合により形成された直線分子鎖が、結晶c軸に平行に並ぶ。構造の違いは、下図に示したab面の形の違いのみである。phase Iのab面は正方形で、phase IIでは長方形に歪む。

表3.1 シアン化水素の振動状態に関するcorrelation diagram

孤立したシアン化水素分子の振動モードは A_1 , Eモードの2つに帰属される。 $I mm2$ 構造や $P mm2$ 構造の結晶では、これらのモードが結晶場によりさらに分裂する。



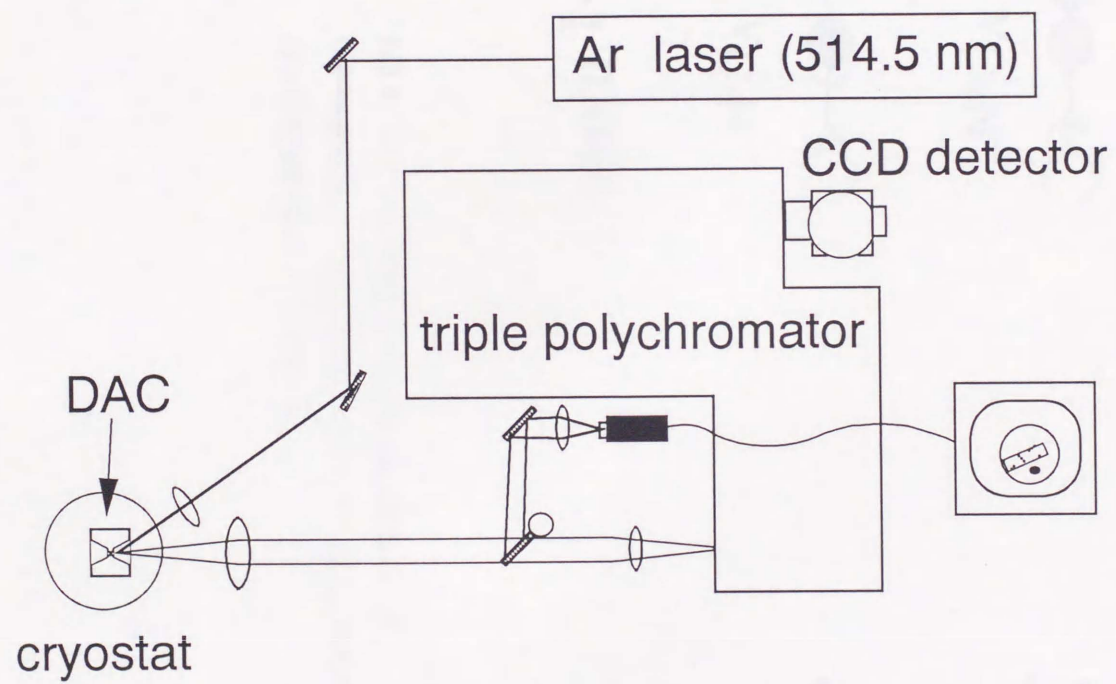


図3.3 低温・高圧ラマン散乱測定光学系

DACで加圧された試料はクライオスタット中に設置され低温90 Kに保持される。Arレーザー（514.5 nm）で励起され、ラマン散乱光はカメラレンズで集光されtriple polychromatorに導かれる。スペクトルは液体窒素冷却のCCD検出器により記録される。

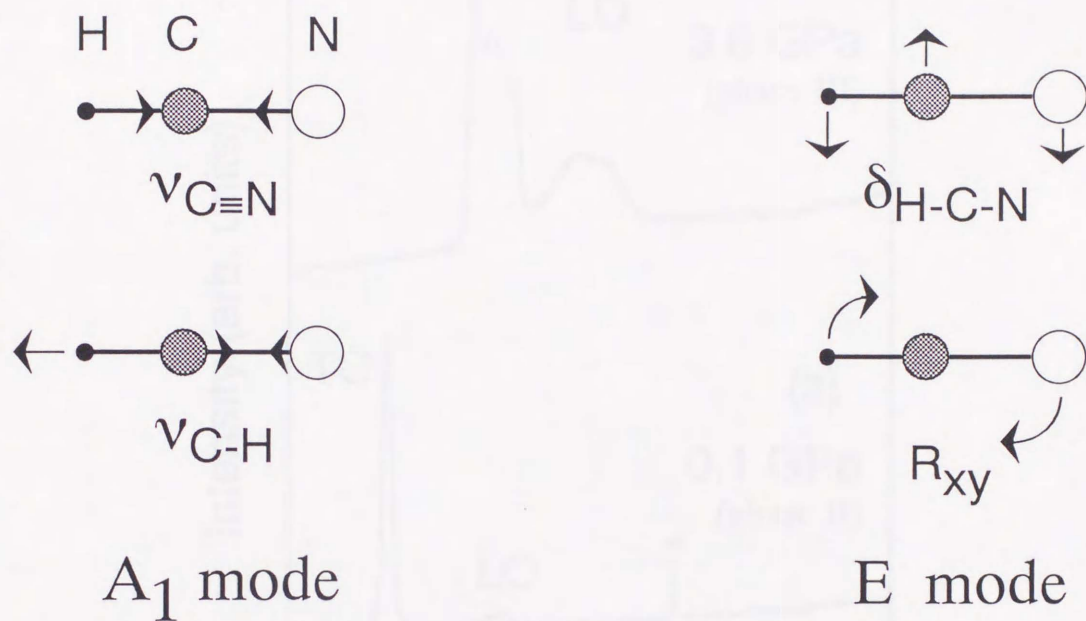


図3.4 シアン化水素分子のfundamental振動モード
 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸縮振動、 C-H 伸縮振動は A_1 モードに属し、 H-C-N 変角振動と分子回転運動はEモードに属する。

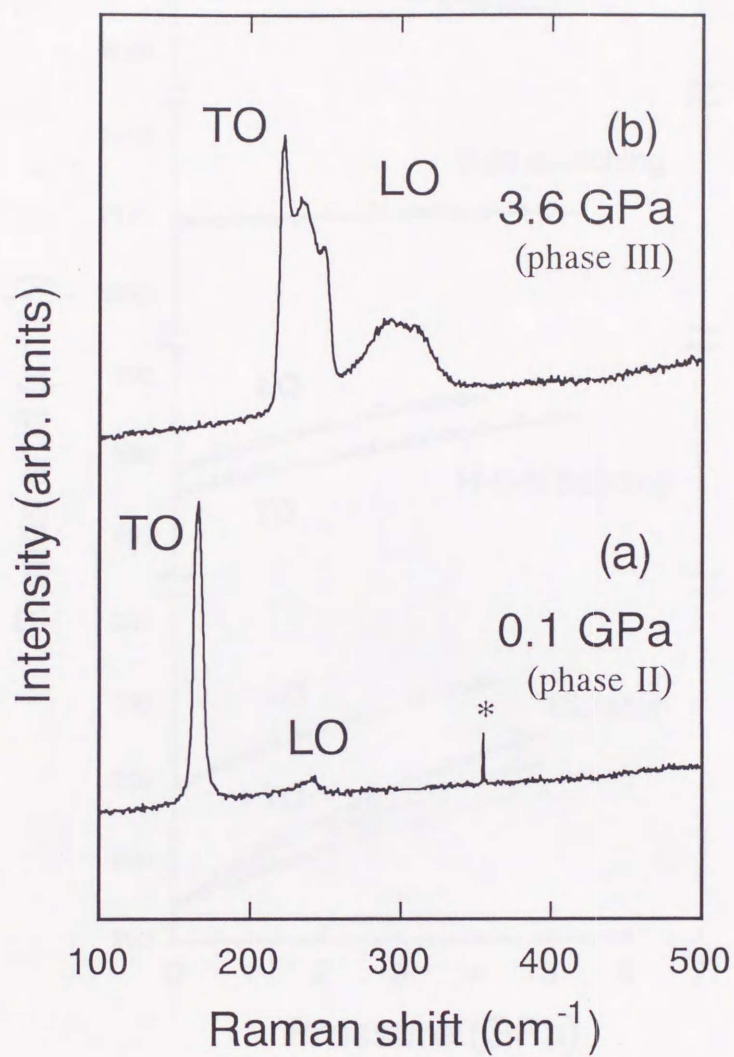


図3.5 シアン化水素のlibrational領域のラマン散乱スペクトル

(a) 0.1 GPaで測定したphase IIのスペクトルでは、librational TOモードが1本のピークとして観測されているのに対し、(b) 3.6 GPaで測定したphase IIIのスペクトルでは3本に分裂して観測される。*マークは宇宙線によるノイズである。

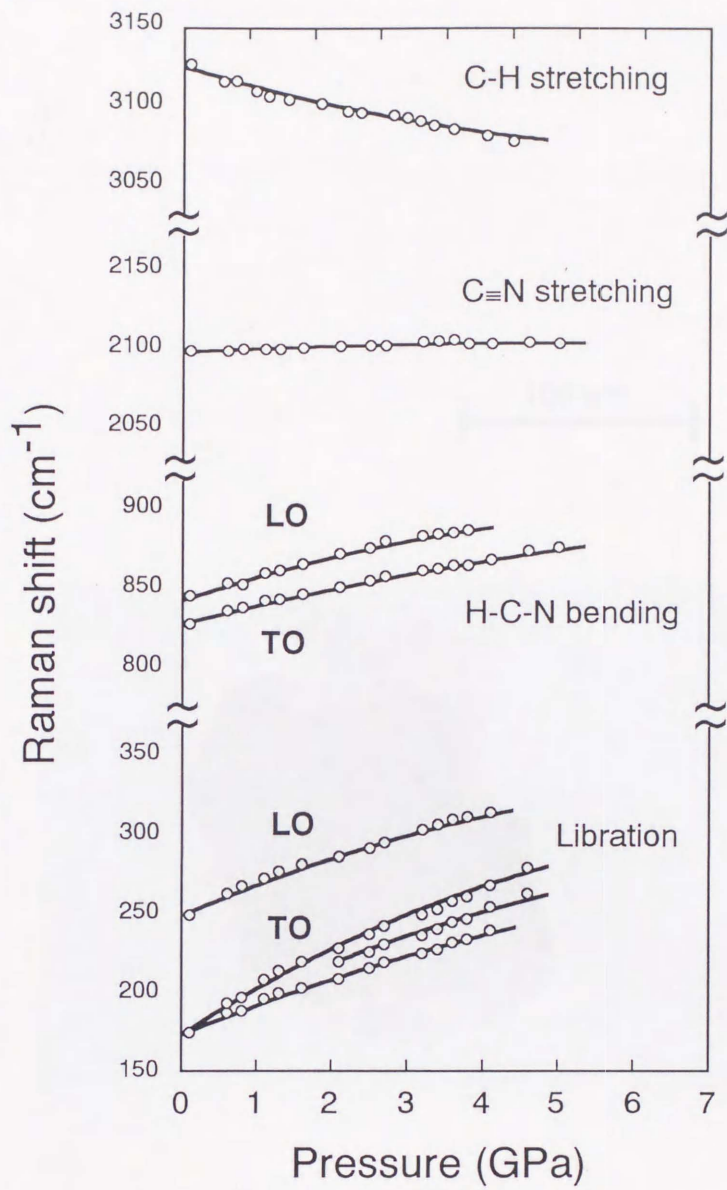


図3.6 90 Kにおけるシアン化水素のラマン振動数の圧力による変化
 5 GPaまですべてのモードの振動数が連続的に変化している。librational
 TOモードは徐々に分裂して、0.6 GPaで2本、2 GPa以上では3本のピー
 クが観測される。

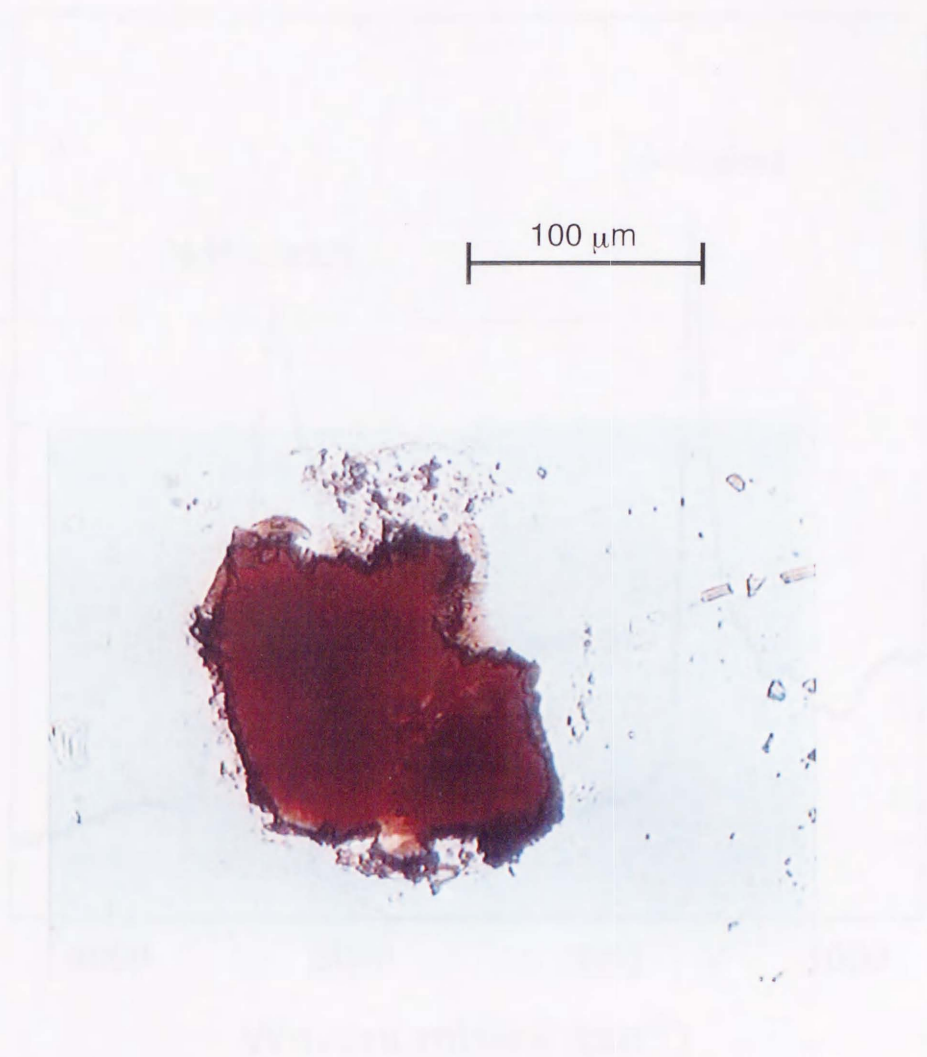


図3.7 高圧下で反応後、常温・常圧に回収した
シアン化水素重合生成物

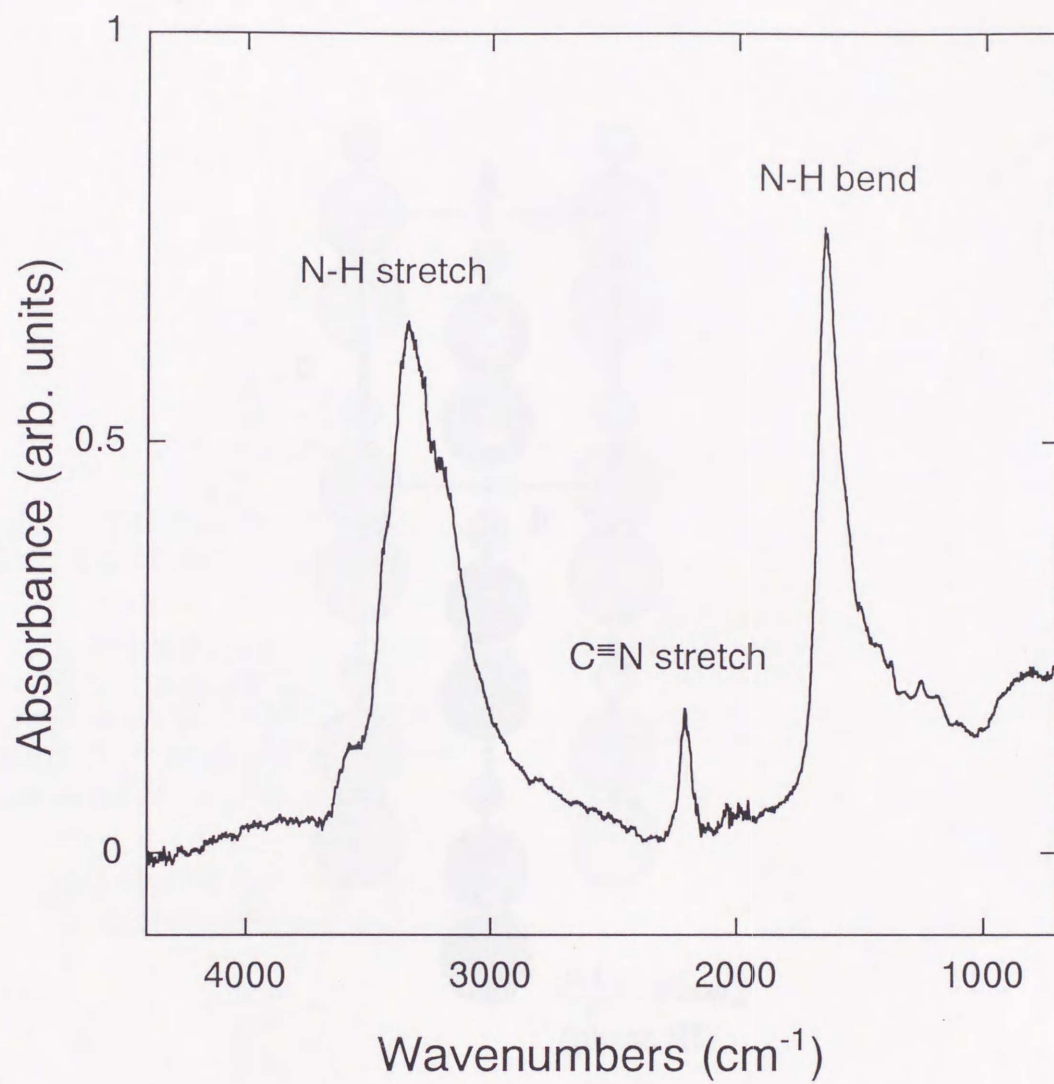


図3.8 90 K・5 GPaで重合したシアン化水素ポリマーを回収して、常温・常圧で測定した赤外吸収スペクトルを示す。N-H伸縮、C≡N伸縮、N-H変角振動に帰属される赤外ピークが観測される。

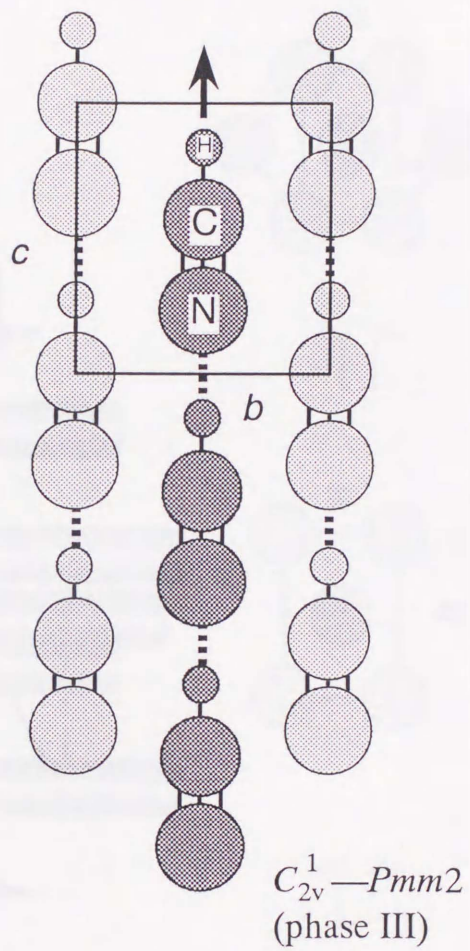


図3.9 phase IIIに対し推定されたPmm2構造の(100)面への投影図
 分子鎖が矢印で示した方向に軸に沿ってスライドすることで、phase IIの
 Imm2構造から対称性が低下し、格子のコーナーに位置する分子と中央の
 分子が非等価になっている。

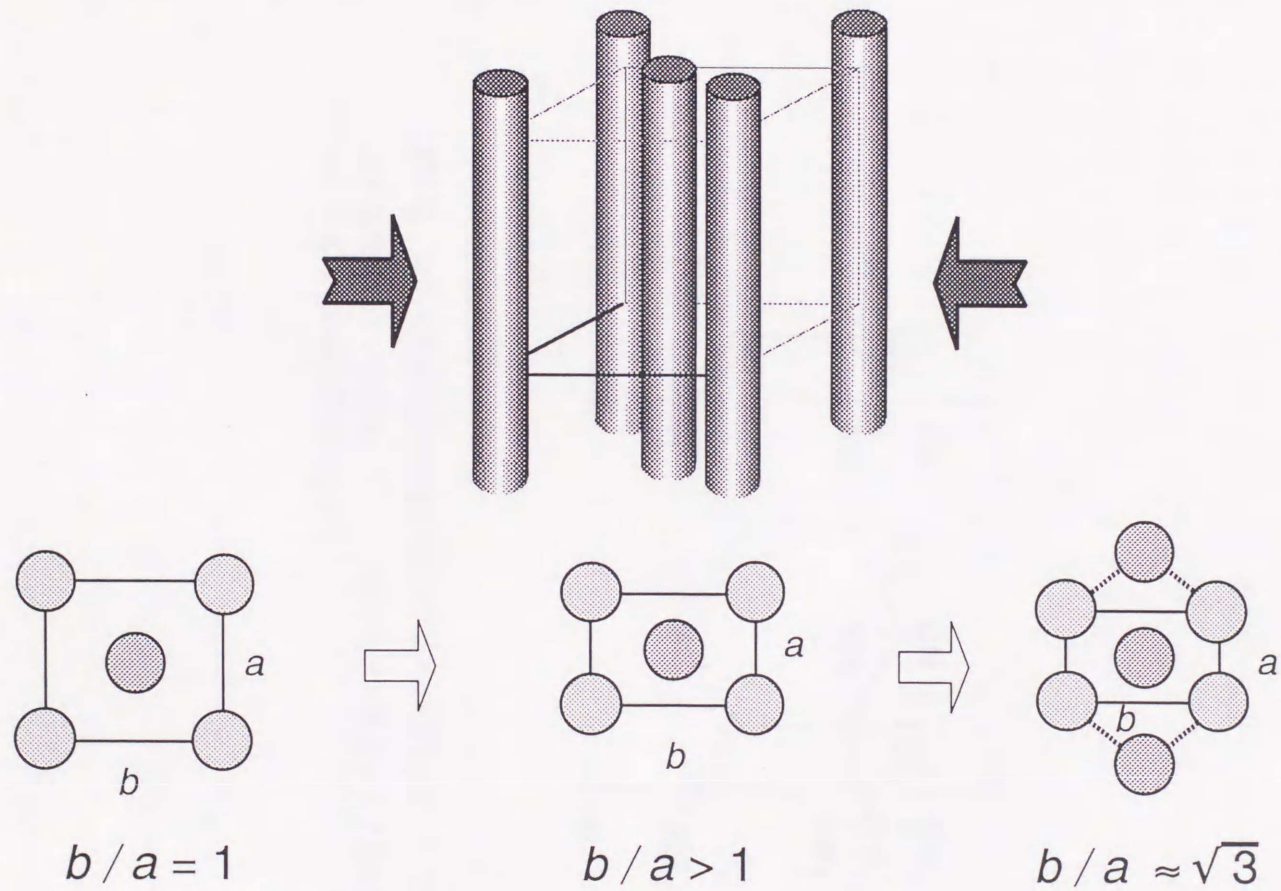


図3.10 phase IIIに対して、当初推定されたab面の変形による構造モデル

分子鎖を1本のロッドと考えると圧力はより密にロッドを束ねようとする方向に働くと考えられる。ロッドに垂直な断面で見ると、正方形から最密の正六角形に近づいてゆく。

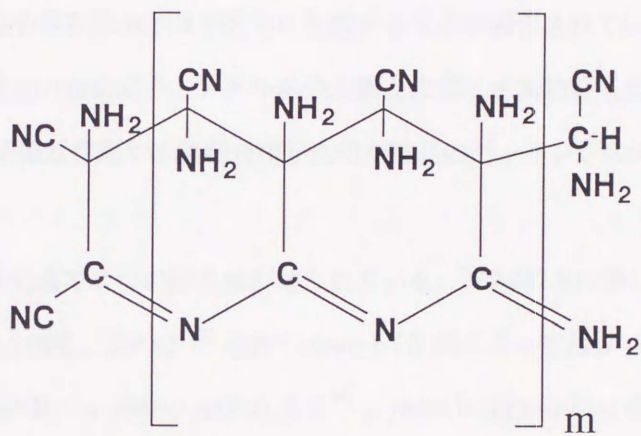


図3.11 シアン化水素の塩基触媒重合ポリマーに対して、V. Völker (1960)により推定されている構造。²⁵⁾ 多数のシアノ基とアミノ基を持つ環化ポリマーであり、C=N共役鎖を有する。

第4章 アセトニトリル

第1節 緒言

この章では、常温・高圧下でアセトニトリル ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$) のラマン散乱スペクトルを測定し、低温相との対比および分子間力の変化を伴う圧縮による分子配列の変化を明らかにする。アセトニトリルはシアン化水素の水素をメチル基に置き換えた分子であり、シアン化水素の次に単純なシアノ化合物と言える。メチル基の水素が分子軸から多少とびだした構造をしているがほぼ直線型の分子である。電子供与性のメチル基と電子求引性のシアノ基からなり、シアン化水素以上に大きな双極子モーメントを有する。赤外^{4,28-30)}、ラマン³¹⁾、X線測定^{4,32)}による構造研究により液相や固相で強い双極子相互作用が分子配向に影響することが報告されている。また、結晶構造によっては、シアノ基上の窒素原子とメチル基の水素との間に水素結合も生じる。このため、結晶中では双極子-双極子相互作用や水素結合相互作用が結晶のパッキングの決定に重要な役割を果たしている³³⁾。

アセトニトリルには低温で2つの結晶相が知られている。229-217 Kの狭い温度範囲で monoclinic相の $\text{C}_{2h}^5\text{-P2}_1/\text{c}$ 構造 (図4.1)³²⁾ を持つ phase I (文献によっては β phase と表記) が存在し、217 K以下では phase II (α phase) が存在する³⁴⁾。phase Iには分子間に水素結合が存在し、この水素結合に有利な分子配置をとっている。このため分子が head-to-tail に配列してジグザグに折れ曲がった分子鎖を形成している。phase II に対しては粉末 X線回折と IR 測定より $\text{D}_{2h}^9\text{-Pbam}$ と $\text{D}_{2h}^1\text{-Pmmm}$ の2種類の orthorhombic 構造が推定されている⁴⁾。これらの構造は、分子の向き以外は同じ cell dimension を有する。構造が確定していないのは phase II の単結晶が低温では得られず、解析が極めて困難なためである。

アセトニトリルの高圧実験としては Jacobsen and Mikawa により IR 測定が行われ相転移が報告されている³⁵⁾。しかし、分子内振動モードのみしか観測されていないため、相転移の存在自体明確ではない。また、ルビー蛍光法などの圧力測定法が用いられておらず、圧力は概算によるものである。そこで本研究では、相転移の影響を敏感に反映する格子振動領域も含めた高圧ラマン散乱測定を行い、また、高圧重合で得られた生成物の透過スペクトルの測定も行った。

第2節 実験法

市販の純度99%アセトニトリル (Nacalai Tesque, Inc. Kyoto) を高圧実験に用いた。アセトニトリルは、常温・常圧下では無色透明の液体である。くさび駆動型DACを用い、圧力測定用ルビー小片とともにアセトニトリルを室温で液体の状態に封じ込んだ。高圧固相の測定に際しては、圧力のコントロールにより液相中に単結晶を成長させ、試料部全体を単結晶で埋めてつくした。一種の再結晶操作がおこなわれているので、さらなる精製を必要としなかった。phase Iからphase IIへの圧力誘起相転移の際も単結晶-単結晶転移が可能であり、この手法により低温では得られなかったphase IIの単結晶を得ることができた。

図4.2にラマン散乱測定装置の光学系を示す。光源は、Krレーザー (Spectra Physics model 171, 水冷式) を用いた。波長482.5 nmのレーザー光を前置モノクロメータを通して、自然放出光を除去し単色化した。単色化されたレーザー光を単レンズにより集光し、ミラー小片で反射して試料に約0.06 mmのスポットとして照射した。レーザー光は試料の変質を防ぐため10-20 mWの低パワーに抑えた。光学系は後方散乱配置で、散乱光はカメラレンズ ($f=85$ mm) により分光器のスリット上に集光される。分光器は、回折格子1200 groove/mmを2枚装着したダブルモノクロメータ (SPEX 1403, 焦点距離850 mm) を使用した。分光された光を光電子増倍管 (浜松ホトニクス製) により、分解能約 4 cm^{-1} でフォトンカウンティング方式で検出した。光電子増倍管は、あらかじめノイズを減らすために 10°C の循環水で冷却した。良質のスペクトルを得るために少なくとも20回積算した。すべての測定は室温 (約295 K) で行われた。

重合生成物の透過スペクトル測定には、タングステンランプを光源とした以外、ラマン測定と同じ分光システムを用いた。光源を試料前方に置き、試料を透過した光を後方のレンズで集光し、分光器に導いて測定した。バックグラウンドの測定は、試料部と同じ大きさのピンホールを試料位置に置いて行った。

第3節 結果と考察

3-1 相転移

アセトニトリルは0.4 GPaで液相から固相へと固化し、さらに0.6 GPaで別の固相へと転移することが見いだされた。5.5 GPaで測定されたアセトニトリル高圧相の典型的なラマン・スペクトルを図4.3に示す。高波数側から順にasymmetric C-H, symmetric C-H, C≡N, C-C伸縮振動モード、そして400cm⁻¹付近に現れたdoublet peakがC-C≡N変角振動モードに帰属された。100–300cm⁻¹にかけての領域には、5本の格子振動ピークが観測され、この領域のピーク・プロファイルが低温80 Kで測定されたphase IIのラマン・スペクトルとよく一致することから、この高圧相をphase IIと同定した。このようにして、0.4 GPaと0.6 GPaで現れた高圧固相は、ラマン・スペクトルの格子振動モードの比較により、それぞれ低温相として知られているphase I, Phase IIと同定された（文献中では、 β phase, α phaseと表記）。高圧下で測定されたアセトニトリルのラマン振動数を、比較のために低温・常圧で測定されたものとともに表4.1にまとめた。ピーク帰属はMarzocchi and Miglioriniの報告に基づく³¹⁾。

室温で測定されたアセトニトリルのラマン振動数を圧力に対しプロットしたのが、図4.4である。0.4 GPaで液相から固相phase Iへ、さらに0.6 GPaでphase IIへと転移することがラマン振動数のシフトからも見いだされた。しかし、Jacobsen and Mikawaが高圧IR測定³⁵⁾により8 GPa付近で見いだしたと報告している新しい高圧相の出現は本実験では見いだされなかった。phase IIは、非常に広い圧力範囲に渡って安定に存在し、すべての振動数は圧力とともに単調増加を示す。

phase Iの結晶構造は、低温相に対してX線単結晶構造解析により決定されている³²⁾。それによれば分子間でC-H…Nがほぼ直線に並んで水素結合により結び付き、ジグザグ状の分子鎖を形成している。隣接分子鎖同士はアンチパラレルに配向している（図4.1）。一方、phase IIの構造は、低温相に関しても決定されておらず、低温下でのIR測定や粉末X線回折の結果⁴⁾をもとに、PbamとPmmmの二つの構造が対称性の議論から提案されている。このうち、Pmmm構造ではアセトニトリル分子がhead to headもしくはtail to tail配列をとっている。アセトニトリル分子が非常に強い双極子モーメントを有していることから、この構造は考えにくい。一方のPbam構造は、双極子-双極子相互作用に有利な配置であるhead to tail配列でもっともらしい構造である。したがって、高圧相に関しても以後Pbam構造を考えることとする。Pbam構造では分子がhead to tail配列で直線状に並び、直線分子鎖を形成している（図4.5）。このときN…H-Cは直線に並ばず、水素結合を

形成していない。これは、図4.4において、水素結合の影響を強く受けるはずのC-H伸縮振動モードも圧力と共に単調増加していることから裏付けられる。隣接分子鎖同士がアンチパラレルに配向しているのは、phase I の構造と同じである。以上のことから、アセトニトリルの相図は図4.6のように描かれる。室温では、液相から0.4 GPaでphase I へ転移し、0.6 GPaでphase IIへと転移したのち、広い圧力範囲にわたり安定に存在し、15 GPa付近で重合反応が始まる。

アセトニトリルの高圧相転移は、図4.7に示されたように主として分子鎖に対して垂直方向からの圧縮を受け、ジグザグ状の分子鎖が直線状に再配列すると考えられる。このとき、ジグザグ状分子鎖中で形成されていた水素結合に有利な配置がくずれ、より高密度にパッキングされた状態へ構造変化している。ただし、相転移を通して双極子-双極子相互作用に有利な配置になっている点は変わらない。

3-2 重合反応

アセトニトリルは、室温15 GPa付近で試料の中心部が赤褐色に変化し始め、重合反応が開始した。しかし、数日放置後も反応があまり進行しなかったため、圧力を15 GPaに保ったままDAC全体をオープン中で一日間200 °Cに加熱したところ、試料全体が赤褐色を呈した。この試料を常温・常圧に回収して透過スペクトルを測定した(図4.8)。生成物の吸収帯は長波長部まで延びており、C=N 共役系を有するポリマーが生成していることを示唆する。アセトニトリルは、シアン化水素と比べ酸性度が低くプロトンの移動は考えにくいので、ポリマー生成物の構造は図4.9に示したような一次元共役ポリマーが推定される。ポリアセトニトリルは電解重合により薄膜状のもの生成が報告されているが³⁵⁾、バルク状のものが得られたのは本研究が初めてであり構造の決定と物性測定に興味を持たれる。

表4.1 アセトニトリルの液相, phase I, phase II のラマン振動数(cm^{-1})のまとめ

liquid 0.1 GPa	phase I		phase II			assignments
	80 K	0.6 GPa	80 K	1.1 GPa	5.5 GPa	
	3000	3010	2997	3012	3038	C-H stretch (ν_1)
2945	2937	2946	2933	2946	2967	C-H stretch (ν_2)
2254	2246	2251	2246	2251	2263	$\text{C}\equiv\text{N}$ stretch (ν_3)
921	922	926	921	929	953	C-C stretch (ν_4)
	395	394	400	406	432	C-C \equiv N bend (ν_{5a})
381	386	387	391	394	405	C-C \equiv N bend (ν_{5b})
					254 (w)	? (ν_6)
	152 (vw)	175 (w)	131 (m)	154 (m)	233 (w)	Lxy (ν_7)
	137 (vw)	157 (w)	117 (vs)	137 (s)	211 (s)	Lxy (ν_8)
	119 (m)	125 (w)	109 (vs)	123 (s)	173 (s)	Lxy (ν_9)
	103 (m)		87 (m)	103 (m)	151 (w)	Txy (ν_{10})
	96 (vs)					
	82 (s)					

a) 文献31

b) 100 cm^{-1} 以下の格子振動ピークは、強いレーザ光のために検出されなかった。

c) 括弧内は相対的強度を表す。

vs: very strong; s: strong; m: medium; w: weak; vw: very weak

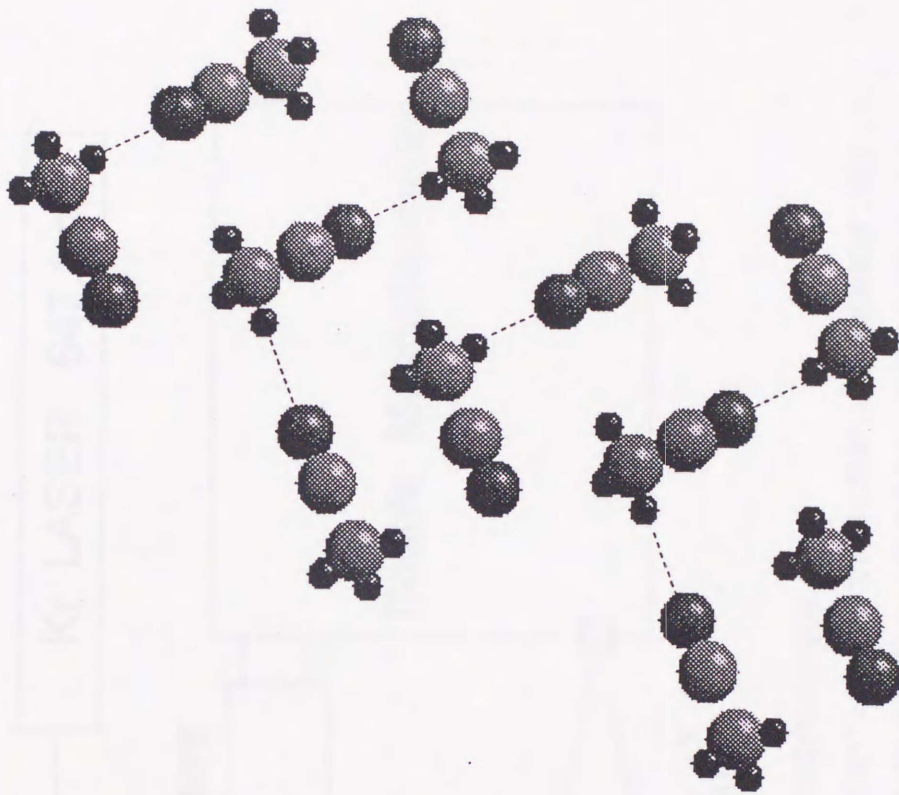


図4.1 (10-2)面に投影された、アセトニトリル phase Iの結晶構造
分子間の水素結合によりジグザグの分子鎖が形成されている。

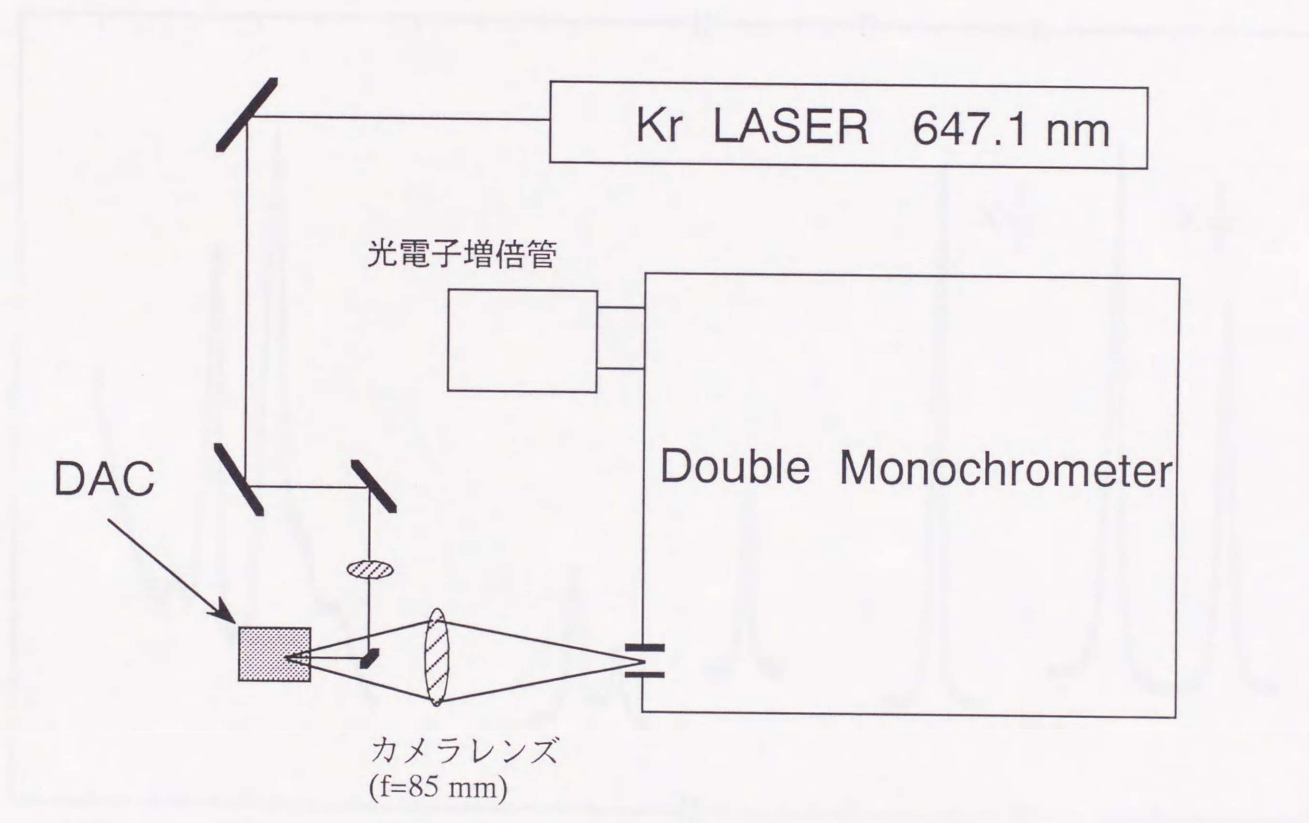


図4.2 アセトニトリルのラマン散乱測定時の光学系

Krレーザー(647.1 nm)を励起光として用いミラー小片で試料に照射し、後方散乱配置で測定した。散乱光はカメラレンズ(f=85 mm)でdouble monochromatorに集光され、光電子増倍管によるフォトンカウンティング方式で検出される。

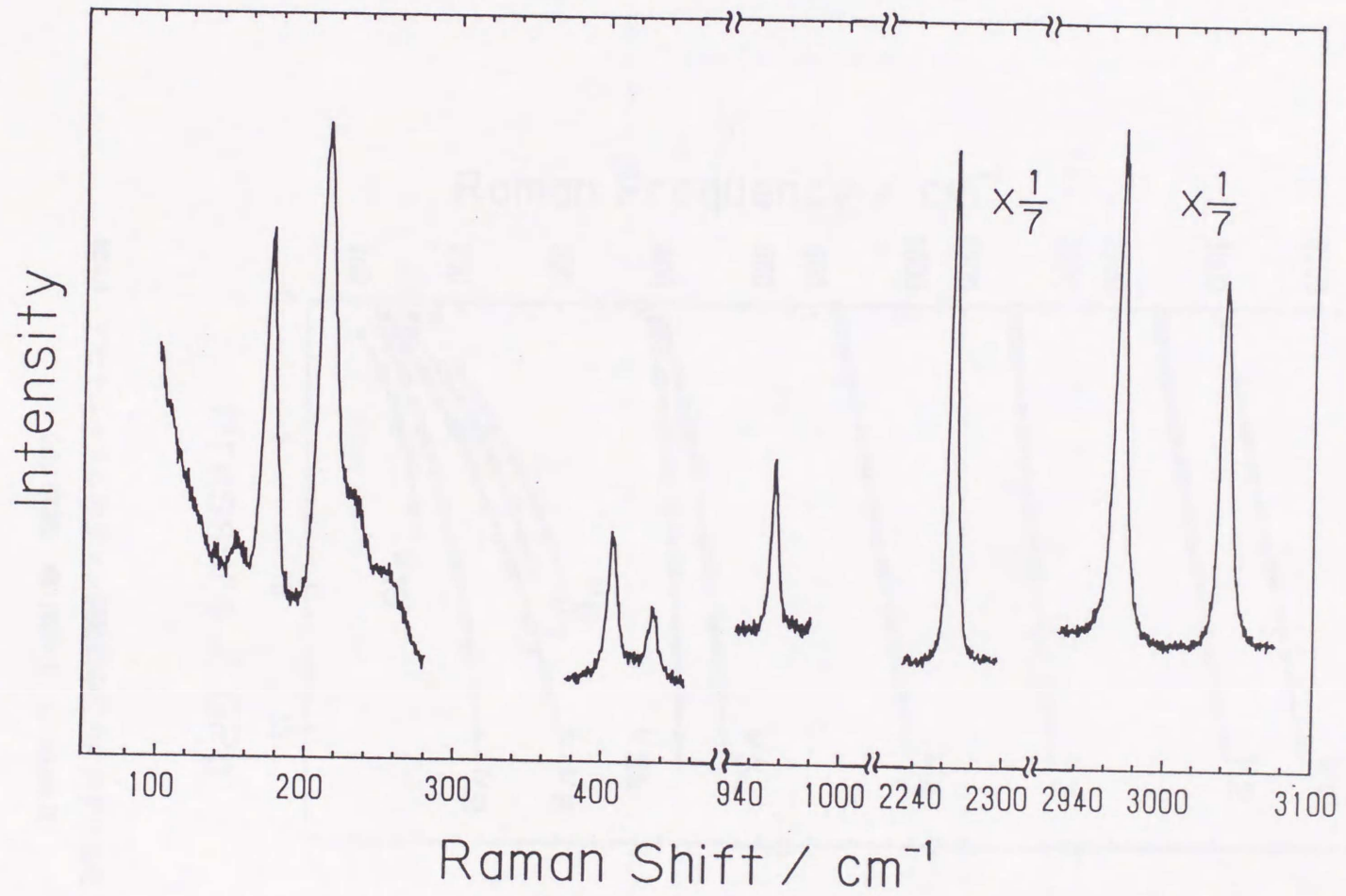


図4.3 5.5 GPaで測定されたアセトニトリル phase IIのラマン散乱スペクトル

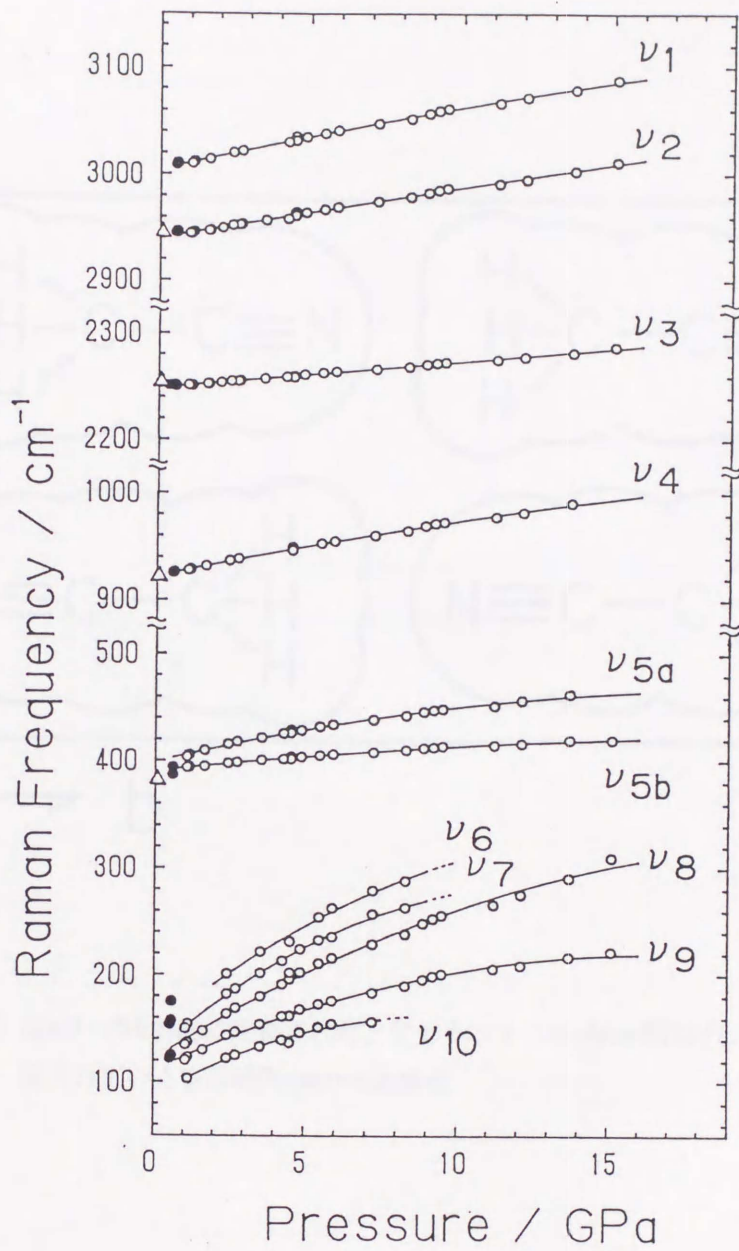


図4.4 アセトニトリルのラマン振動数の圧力に対する変化
 (Δ : 液相; \bullet : phase I; \circ : phase II)

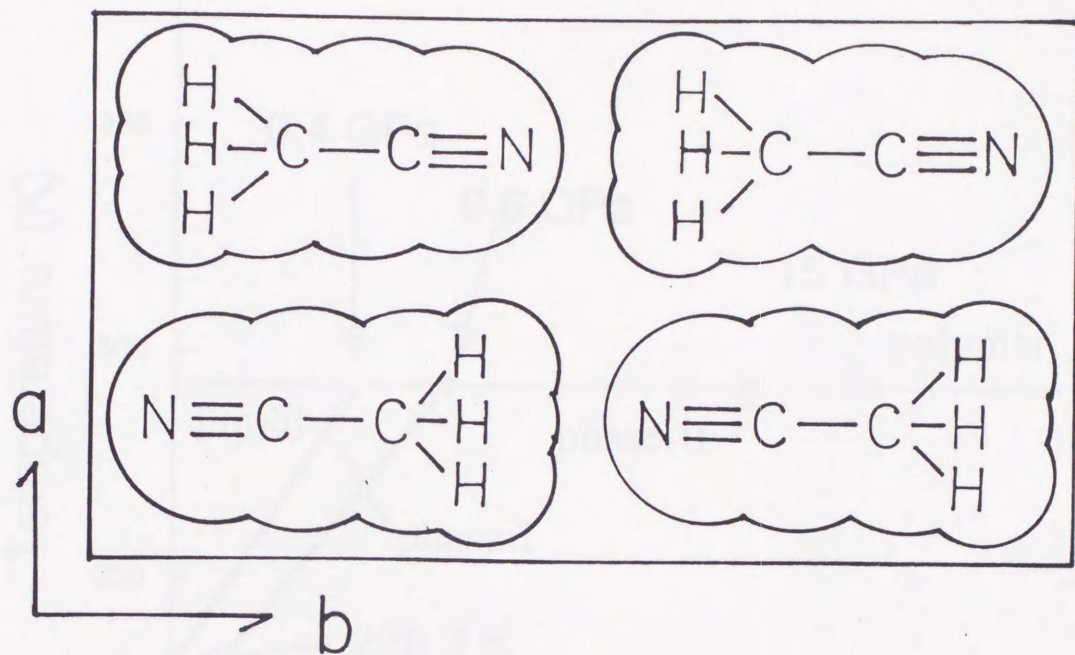


図4.5 (001)面に投影された、アセトニトリル phase IIに対して推定されている空間群Pbamの結晶構造

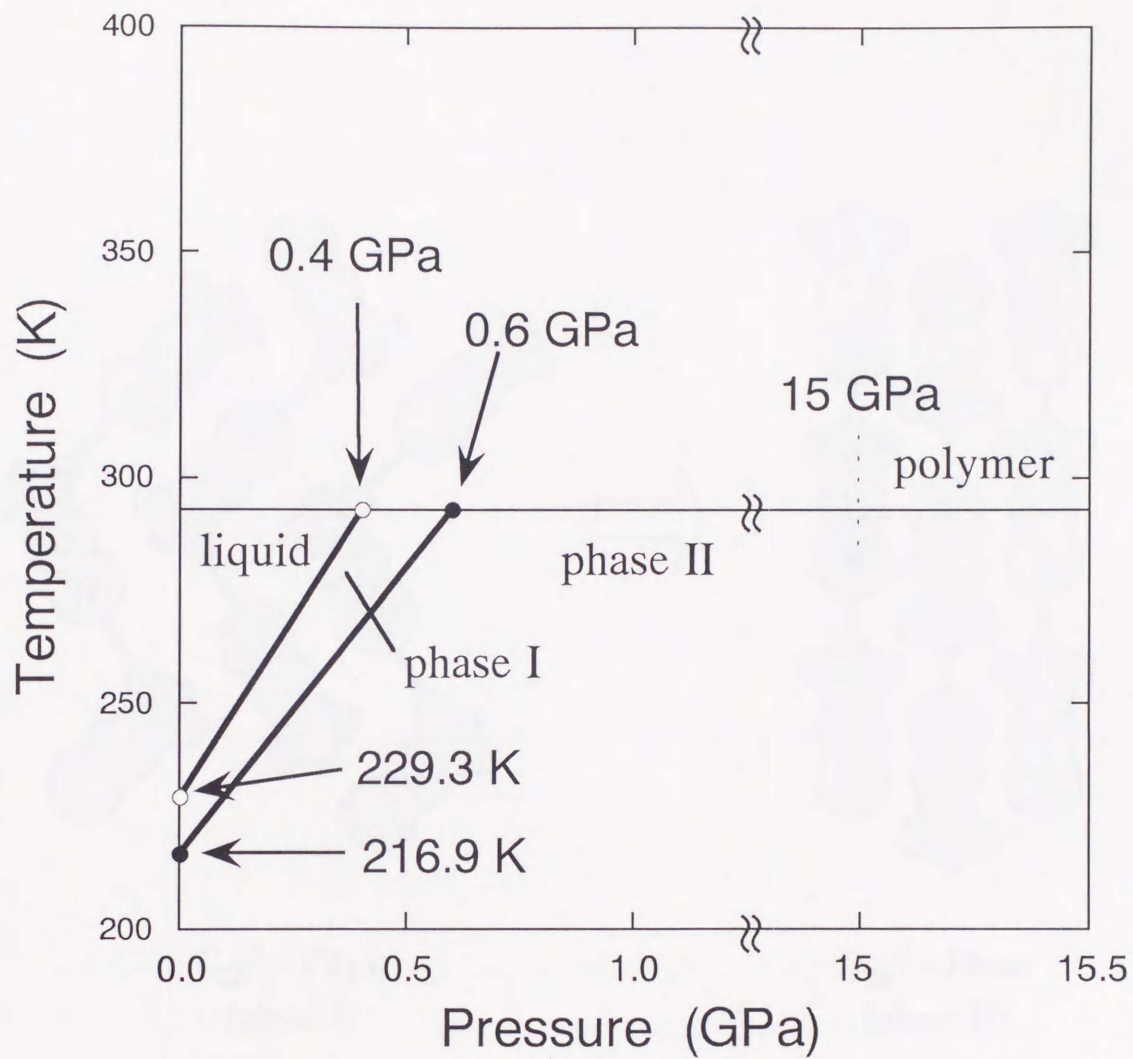
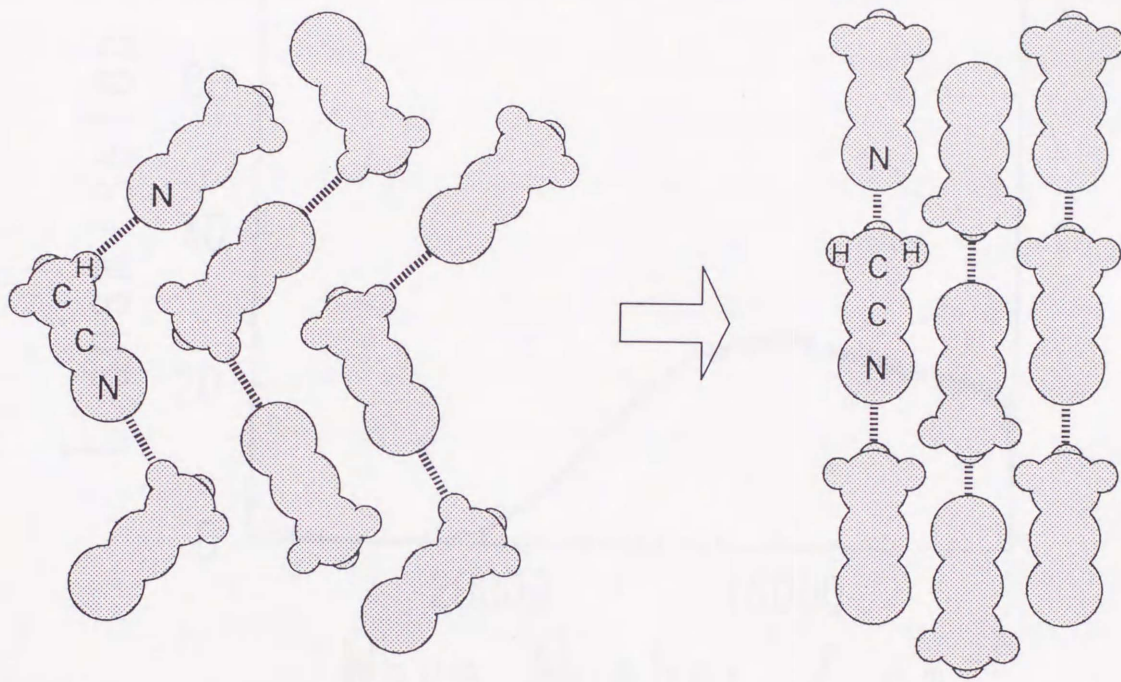


図4.6 アセトニトリルの相図

低温相に対応する相が高圧下でも現れている。室温15 GPa付近で重合反応が起きる。



$C_{2h}^5 - P2_1/c$
(phase I)

$D_{2h}^9 - Pbam$
(phase II)

図4.7 phase Iからphase IIへの転移に伴うアセトニトリルの構造変化
分子鎖の直線化によるパッキングの高密度化が起きる。

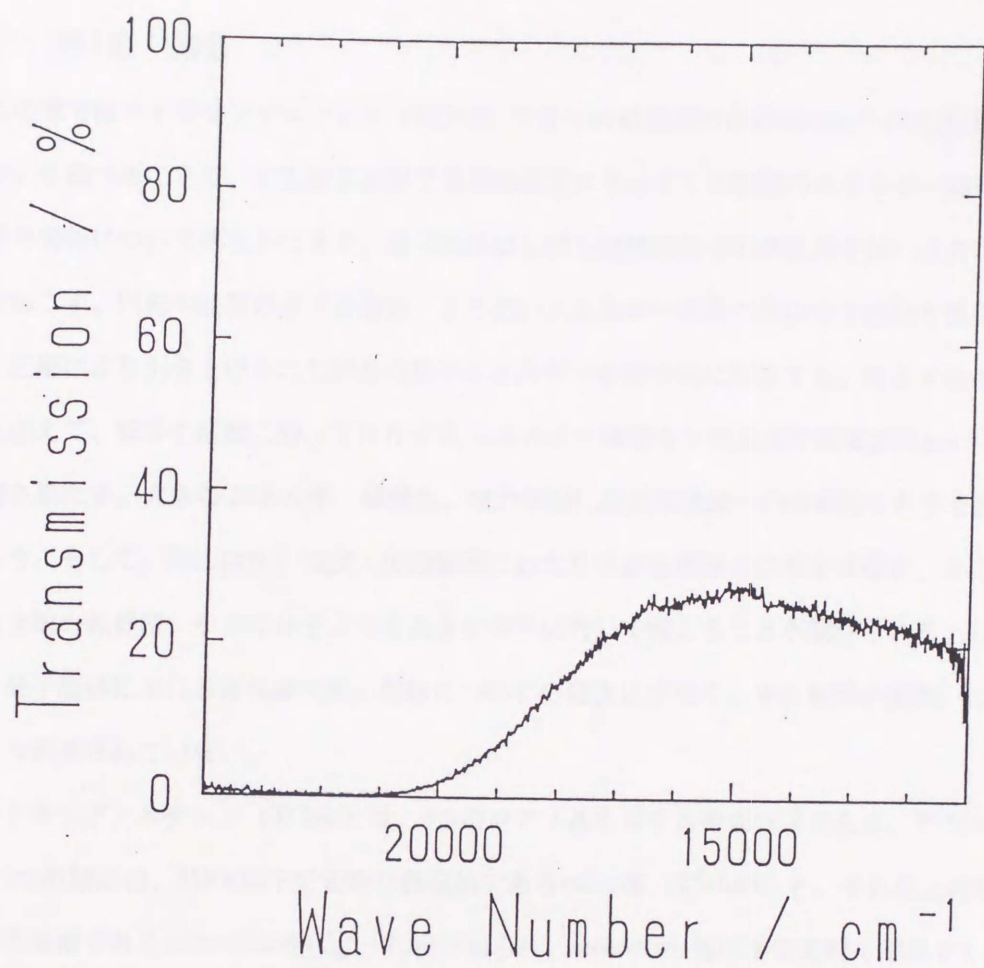


図4.8 アセトニトリル重合生成物の透過スペクトル
 20000 cm^{-1} 以上（波長500 nm以下）の光はほとんど透過しない。

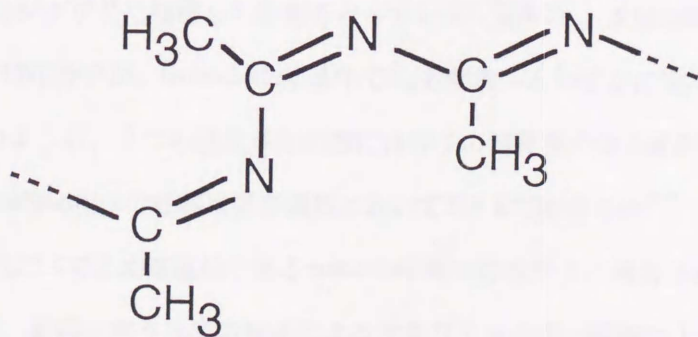


図4.9 アセトニトリル重合生成物に対し推定される構造

第5章 テトラシアノエチレン

第1節 緒言

この章ではテトラシアノエチレン (TCNE) の2つの結晶相のおののについて高圧下でのふるまいを調べることで、相転移を支配する相の格子エネルギーと相間のエネルギー障壁の2つの要素の関係について明らかにする。分子固体はしばしば構成分子の再配列を伴い圧力による相転移を起こす。回転や並進の分子運動は、より低いエネルギーを持つ別の分子配列を実現することで、圧縮により引き上げられた結晶の格子エネルギーを部分的に解放する。格子エネルギーの大小に加えて、転移の経路に沿って存在するエネルギー障壁もまた現実の相転移において重要な役割を果たす。大きなエネルギー障壁は、熱力学的に安定な構造への自発的な転移を抑制するだろう。そして、時には広い温度・圧力範囲にわたり準安定構造の存在をゆるす。そのような速度論支配の転移は、小さな分子よりも大きな分子に対して起こることが期待される。しかしながら、分子固体における速度論支配の転移についての報告は少なく、その転移の振舞いについてはあまり研究されていない。

テトラシアノエチレン (TCNE) は、4つのシアノ基を有する平面分子である。TCNEは、常圧では2つの結晶相、318 K以下で安定な低温相であるcubic相 (T_h^5 -Im3) と、それ以上の温度で安定な高温相である monoclinic 相 (C_{2h}^5 -P2₁/n) が知られ、monoclinic 相は準安定的に室温でも存在している⁹⁾。これらの結晶構造はX線構造解析により決定されている^{8,37)}。cubic 構造では、6つの分子が面心位置にありC=C結合が格子の中心を指し示している (図5.1)。そして、TCNE分子同士が互いに垂直に組み合わさっている。monoclinic 構造では、分子は分子面に沿って層を形成し、この層が結晶a軸方向にジグザグに積層した形態をとっている (図5.2)。X線回折からは、cubic 結晶中でD_{2h}対称性のTCNE分子が、monoclinic 結晶中でC_{2h}対称性へとわずかに歪んでいることも示されている³⁷⁾。このように、2つの結晶多形の間には分子の対称性や分子配列に大きな違いがある。cubic 相から monoclinic 相への転移は昇温過程において318 Kで起きるが^{38,39)}、この転移は不可逆であり冷却過程では5 Kでさえ高温相である monoclinic 相が存在すると報告されている⁹⁾。cubic 構造への逆転移は、転移に伴う分子の動きによる大きなエネルギー障壁により抑制されている。TCNEの高圧相に関する研究は、Chaplotらによりラマン散乱測定および粉末X線回折測定が報告されていた^{40,41)}。彼らの粉末X線回折実験はcubic相が8 GPaまで安定であるとする一方、

monoclinic相は2.5 GPaでアモルファス状態を経由してcubic相へ転移すると結論した。

TCNEの低温実験が詳しく行われている一方、高圧下での挙動についてはアモルファス状態が出現するという興味深い結果^{40,41)}が報告されているものの詳細な実験はなされていない。本研究では、cubic相とmonoclinic相おののおの高圧下でのふるまいを詳細に調べるため、室温で6 GPaまでの赤外吸収スペクトル、粉末X線回折を測定した。また、重合生成物に関しては、常圧下で赤外吸収スペクトルを測定した。

第2節 赤外吸収測定

2-1 実験法

市販の純度98%のTCNE（東京化成工業）を精製して高圧実験に用いた。高温相である monoclinic formは330 Kで酢酸エチル溶液からの再結晶もしくは373 Kでの昇華により調整した。cubic結晶は、冷蔵庫中、低温278 Kで酢酸エチル溶液からの再結晶することで得られた⁴⁰⁾。IRスペクトルにより2つの結晶相は明確に区別可能で、上記の方法で2つの結晶相を作り分けることができた。得られた結晶の粉末X線回折は、cubic相に対し $a=9.7474 \text{ \AA}$, monoclinic相に対し $a=7.496 \text{ \AA}$, $b=6.214 \text{ \AA}$, $c=6.992 \text{ \AA}$, $\beta=97.35^\circ$ であり、それぞれ文献値と良く一致した^{8,37)}。

赤外領域全域で透明な圧力媒体として、2.4 GPaまで充分静水圧性の良い液体窒素を用いることをまず試みた。しかし、低温で試料をセルに導入する際にmonoclinic相の結晶がしばしば変質してしまったため使用を止めた。これは、セルを室温に戻す際に低温・高圧の未探索の領域を経由するためと考えられた。そこで、cubicおよびmonoclinic両相とも、圧力媒体としてn-pentaneとisopentaneの1対1混合溶媒を用いて²⁾、室温でサンプリングすることとした。低波数領域の測定が圧力媒体自身の吸収により妨げられるので、赤外吸収測定は $C\equiv N$ 伸縮振動領域を中心に行うこととした。この圧力媒体は7 GPaまで静水圧性を保つことが知られており、静水圧性は液体窒素よりも良い。

高圧下での顕微赤外吸収測定には、第2章第3節で述べたカセグレン鏡を用いた光学系を有する市販の赤外分光光度計(HORIBA FT-530)を使用した。光学系とのマッチングをとるために、両端の開口角を大きくとったDAC(約60度)を用いた。また、高さ1.0 mmの薄いダイヤモンドアンビルを使用することで、ダイヤモンドの吸収帯のある 2000 cm^{-1} 付近の領域も測定を可能にした。ここは、 $C\equiv N$ 伸縮振動ピークの現れる領域であるため、シアノ化合物の測定にはかかせない領域である。

測定領域は試料によって、 50×50 もしくは $100 \times 100 \text{ mm}^2$ を使い分けた。分解能 1 cm^{-1} で良質のスペクトルを得るために100回積算した。得られたスペクトルをDACのみで測定したバックグラウンド・スペクトルで除算することでダイヤモンドの吸収を補正し、試料のみのスペクトルが得られる。すべての測定は室温で行われ、ルビー蛍光のシフトにより圧力を決定した¹²⁾。

2-2 結果と考察

TCNEのcubic相とmonoclinic相の常圧での赤外吸収振動数を表5.1にまとめた。monoclinic相の振動数は、Millerらの結果とよく一致した⁴³⁾。Littleらにより見つけられたcubic相⁸⁾に対しては、赤外スペクトルを初めて観測した。cubic相とmonoclinic相では、分子配列が大きく異なるのでピーク振動数が若干異なるが、基本的には分子内振動モードの赤外スペクトルには大きな違いはなかった。

TCNEのcubic相とmonoclinic相の0.5 GPaでのC≡N伸縮振動領域のIRスペクトルを図5.3に示す。cubic相には、2261, 2257, 2223 cm^{-1} に、monoclinic相には2265, 2231, 2217 cm^{-1} にそれぞれ3本のIRピークが観測された。ピーク位置とプロファイルにより2つの相は明確に区別される。TCNEの孤立分子に対する振動解析によるcorrelation diagram (表5.2) は、C≡N伸縮振動モードには2つの赤外活性モード(B_{1u} , B_{2u})と2つのラマン活性モード(A_g , B_{3g})があることを示す。これらのモードは、cubic相では2つの赤外活性モード($2F_u$)と3つのラマン活性モード(A_g , E_g , F_g)に分裂し、monoclinic相では4つの赤外活性モード($2A_u$, $2B_u$)と4つのラマン活性モード($2A_g$, $2B_g$)に分裂する。

correlation diagramによる予測と異なり、赤外スペクトルにおいてcubic相で3本のピークが観測されたのは結合音などが観測されているためであろう。monoclinic相で3本しか見えていないのはピーク同士の重なりなどのためと考えられる。

C≡N伸縮振動のIR振動数を圧力に対してプロットしたのが図5.4である。シアノ基は分子から突き出した格好を取っており、C≡N伸縮振動モードは圧縮による分子間の接近に最も敏感であると考えられた。最密パッキングのcubic相は当初の予測通り相転移を示さず、C≡N伸縮振動の振動数が単調に振動数が7.2~8.4 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ の割合で増加して行くのみであった。これに対し、monoclinic相は、低圧領域では振動数が8.5~8.8 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ の割合で増加してゆき、3 GPa付近で新たな相転移を示した。図5.5に示すように最も高波数側の強いピークがブロードになり、振動数で3.9 cm^{-1} ほど低波数側にシフトし、2246 cm^{-1} に位置するピークが消失した (図5.5b)。新しい高圧相のピーク位置はあきらかに cubic相とは異なるものであった (図5.4)。

高圧相の安定性を調べるために、圧力を転移圧直後で3日間保った後、徐々に3.4 GPaまで加圧した。以前X線回折測定⁴⁰⁾で報告されたcubic相への転移は起きていない。圧力を1.7 GPaまで下げた時、試料の赤外スペクトルはmonoclinic相に相当するスペクトルに回復した (図5.5c)。このスペクトルは、昇圧過程での1.7 GPaのmonoclinic相に対して測定されたものとほとんど同

じであり、高圧相からの減圧過程でのピーク位置は、図5.6に示すmonoclinic相の昇圧過程のピーク位置と一致している。再実験でも、高圧相からmonoclinic相への可逆転移は約1.8 GPaで再び観測された。よって、monoclinic相から高圧相への転移は可逆的なものである。

もともとは、この高圧相はcubic相であると予測されていた。なぜなら、cubic相は常圧で1.383 g/cm³というmonoclinic相よりも5%高い密度を持つので、高圧下では高密度にパッキングされたcubic構造へ転移するのが好ましいからである。この予測は、2.5 GPaでmonoclinic相からcubic相へ不可逆の転移を示した以前報告された高圧X線回折測定⁴¹⁾により確かめられたかに思えた。しかし、本研究のIR測定により、高圧相はcubic相とは異なる構造であることが明らかになり、しかも可逆的にmonoclinic相に戻っていることが明らかになった。以前のX線回折測定は圧力媒体なしで加圧しており一軸加圧になっていたため、そのような非静水圧性がmonoclinic相とcubic相間のエネルギー障壁を下げ異なる転移を加速した可能性がある。それに対し本研究では、圧力媒体を用いて静水圧下で実験を行っているために、このような違いが生じたと思われる。

TCNEの赤外測定の結果から、いくつかの新たな疑問が生じる。高圧相からの減圧過程で、cubic相への転移が起きていないが、cubic相は本当に高圧下でも安定相なのか。高圧下でmonoclinic相との間で密度の逆転が起きていないか確かめる必要がある。また、高圧相から減圧過程で戻る相は本当にmonoclinic相であるのかどうか、そして高圧相は結晶相なのか、それともChaplotら⁴¹⁾が報告しているようにアモルファス状態なのかといったことを確かめる必要がある。そこで、これらの疑問を解決するために、高圧下での粉末X線回折実験を行った。

表5.1 TCNEのcubic相とmonoclinic相の常圧での赤外振動数

cubic ^{a)}	monoclinic ^{a)}	assignment ^{b)}
2259 (1.0)	2261 (0.9)	C≡C stretch
2255 (sh)		
2221 (1.0)	2227 (0.8)	C≡C stretch
	2213 (0.5)	
1238 (0.2)	1234 (0.2)	
1145 (1.0)	1158 (1.0)	C-C stretch
1114 (1.0)	1116 (1.0)	
1090 (0.8)	1087 (0.8)	
1028 (0.2)	1022 (0.2)	
960 (0.9)	958 (0.7)	C-C stretch
927 (0.4)	936 (0.3)	
914 (0.5)	916 (0.5)	

a) Relative intensities are given in parentheses.

b) Assignments are based on literature [42].

表5.2 TCNEのC≡N伸縮振動モードに関するcorrelation diagram

monoclinic	free molecule	cubic	
$A_u + B_u$	B_{1u}	F_u	IR
	B_{2u}		IR
$A_g + B_g$	A_g	$A_g + E_g$	Raman
	B_{3g}	F_g	Raman

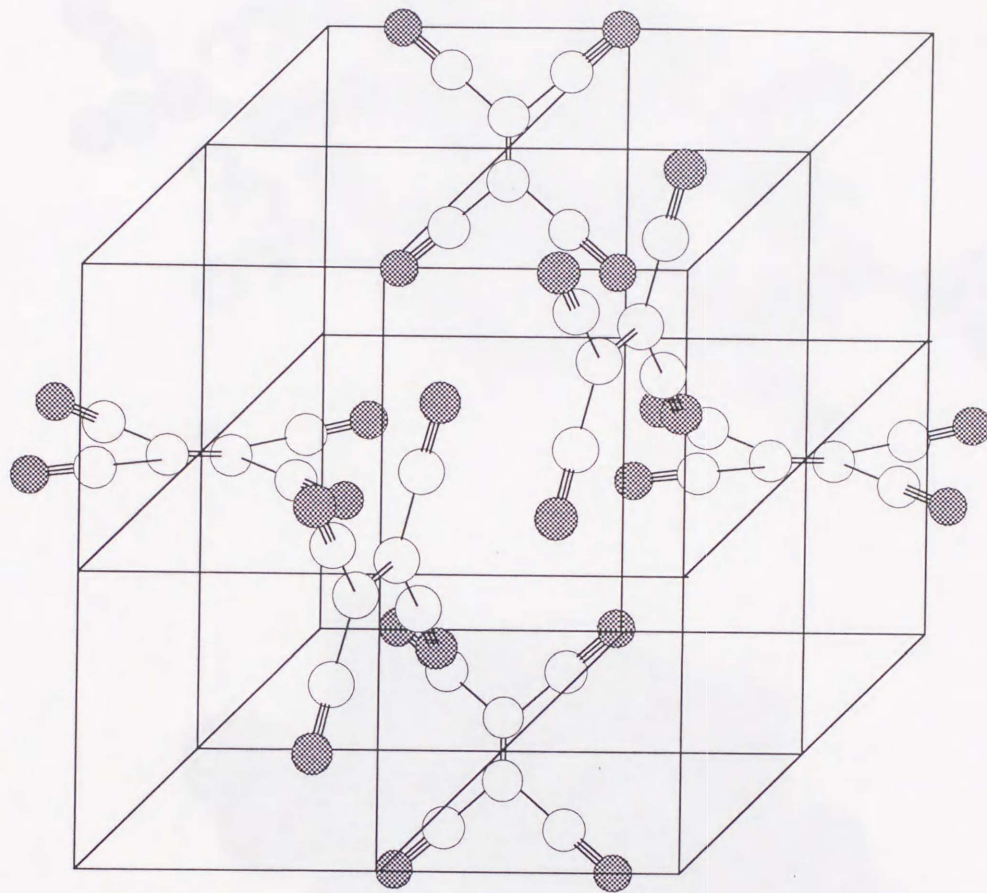
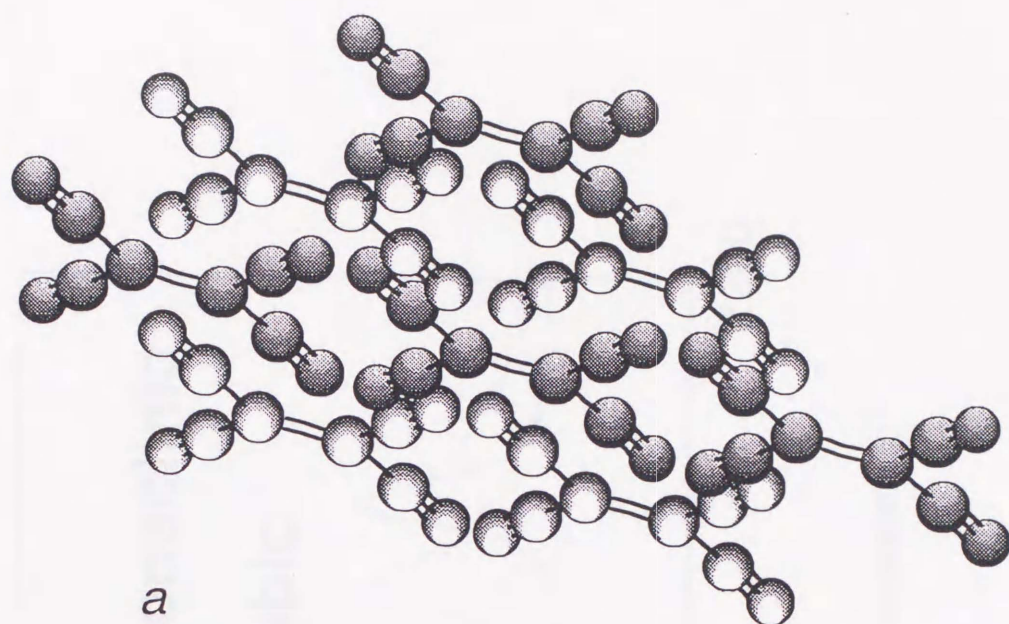
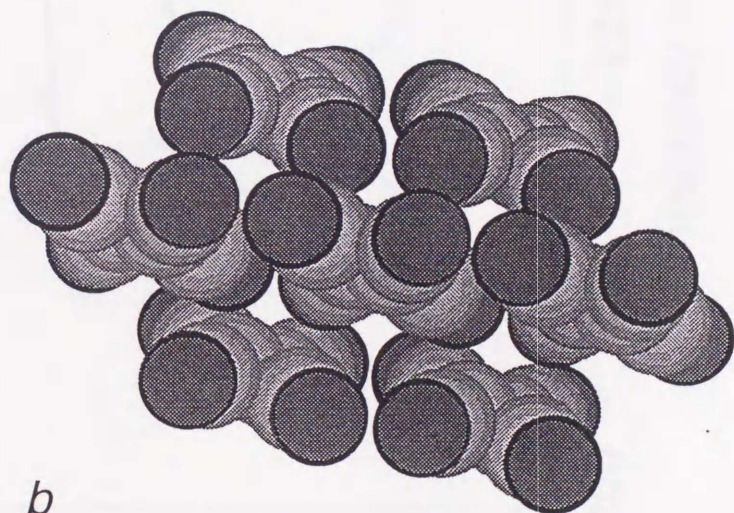


図5.1 TCNEのcubic相の結晶構造 ($Im\bar{3}$)

分子が互いに垂直に配向し、C=C結合が格子の体心位置を指し示す。



a



b

図5.2 TCNEのmonoclinic相の結晶構造 ($P2_1/n$)
 分子がリボン状の層を形成し、この層がジグザグにスタックしている。
 (a) Ball & Stick model, (b) Space Filling model

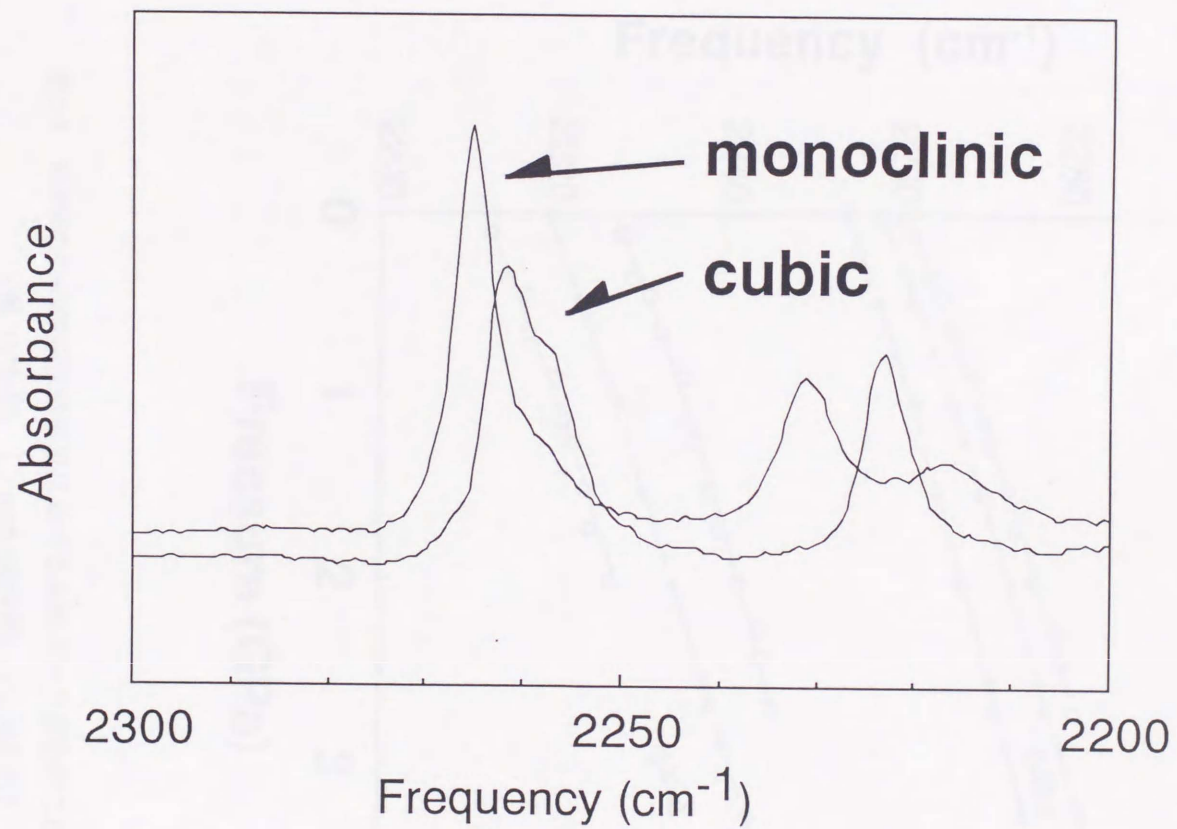


図5.3 TCNEのmonoclinic相とcubic相に対するC≡N伸縮振動領域の
0.5 GPaでのIRスペクトル
両相はIRスペクトルで明確に区別することができる。

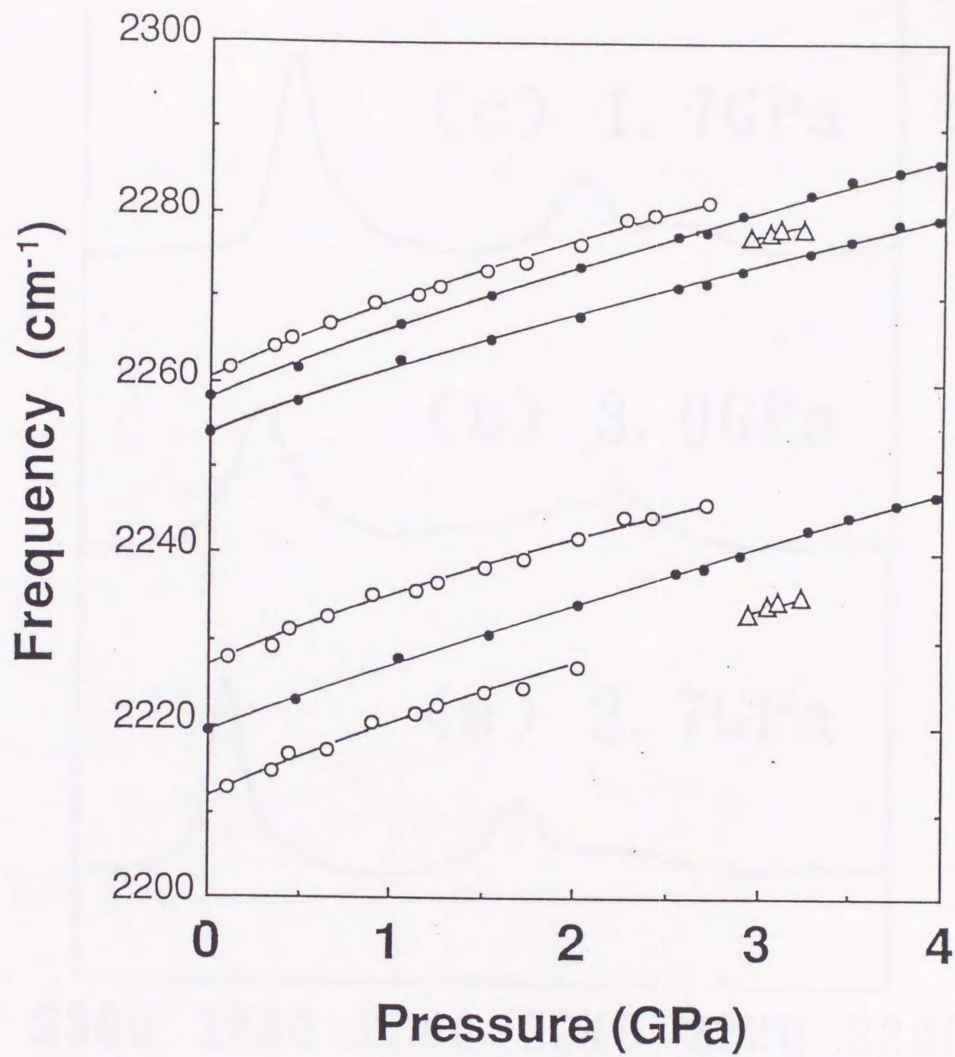


図5.4 TCNEのC≡N伸縮振動領域における赤外ピーク振動数の圧力に対する変化
 (●: cubic相; ○: monoclinic相; △: 高压相)

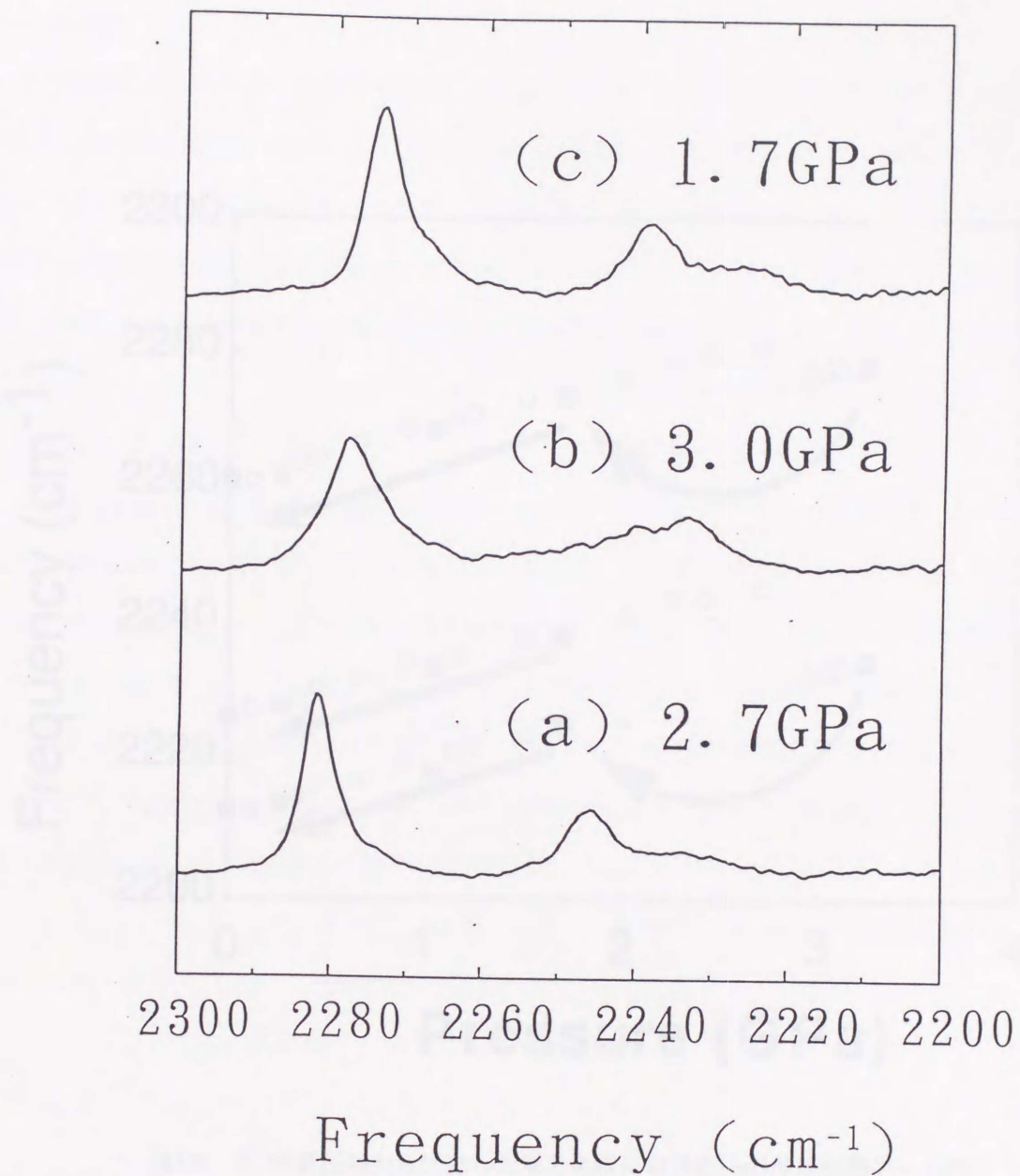


図5.5 さまざまな圧力でmonoclinic相及びその高圧相に対して得られた、TCNEのC≡N伸縮振動領域の赤外スペクトル
 (a) 2.7 GPaでのmonoclinic相、(b) 3.0 GPaでの高圧相、(c) 減圧過程の1.7 GPaにおいて、再び現れたmonoclinic相

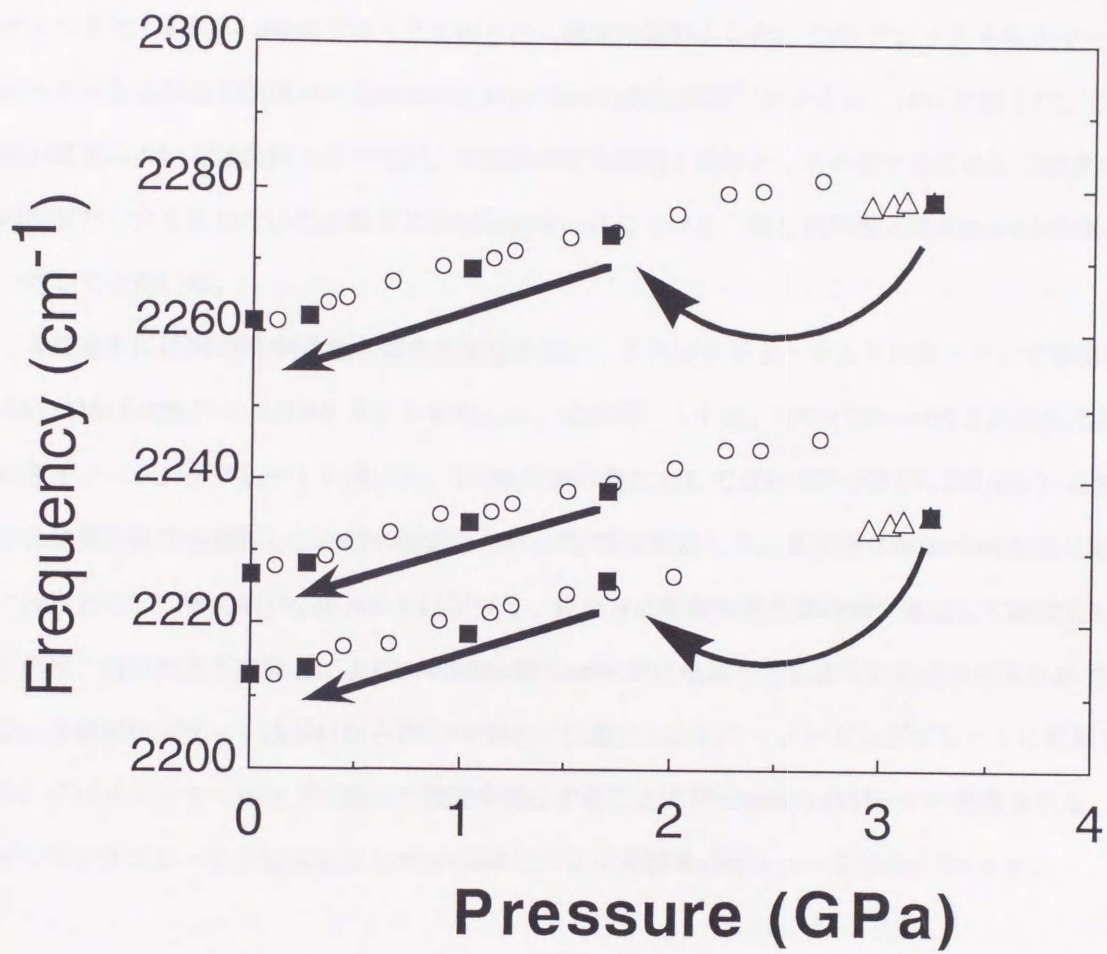


図5.6 TCNE高圧相から出発した減圧過程におけるC≡N伸縮振動モードの赤外ピーク振動数の圧力に対する変化
 (■:減圧過程; ○: monoclinic相の昇圧過程; △: 高圧相の昇圧過程)

第3節 粉末X線回折測定

3-1 実験法

試料調整は、赤外吸収スペクトル測定時と同じ方法でcubic相およびmonoclinic相を作り分けた。TCNEのcubic結晶をpentane溶媒とともにメノウ乳鉢中で粉碎し粉末化した。この粉末を押し固め、カミソリで一辺約0.2 mmのブロックを切り出し測定用試料とした。このブロックを圧力マーカのルビーおよび圧力媒体であるpentaneとisopentaneの混合溶媒⁴²⁾とともに、DACに封じた。この圧力媒体については前節で述べたが、本実験の圧力範囲で液体として存在するため圧力媒体からの回折ピークを生じないため粉末X線回折測定に適している。同じ試料導入法をmonoclinic結晶に対しても用いた。

X線発生にはMo回転対陰極X線発生装置を用い、グラファイト・モノクロメーターで単色化されたMo K α 線 ($\lambda=0.71069 \text{ \AA}$) を使用した。検出器としては、 $200 \times 250 \text{ mm}$ の2次元検出器であるイメージングプレートを用いた。TCNEのcubic相に対しては10 kW (45 kV, 230 mA) の出力でX線発生装置を操作し、一回の測定当たり平均7時間照射した。準安定なmonoclinic結晶に対しては出力を2.7 kW (45 kV, 60 mA) に下げて、代わりに照射時間を20時間に延ばして測定した。これは、高出力のX線照射によりmonoclinic相がcubic相に転移してしまうことをさけるためである。X線回折パターンは試料から180 mm離れた位置におかれたイメージングプレートに記録され、デバイゼラーリングに沿って強度を積分することで 2θ -intensityのデータに変換される。イメージングプレートに記録されたmonoclinic相の2次元粉末回折イメージを図5.7に示す。

3-2 結果

再結晶や昇華で得られた結晶が、おのおのcubic相、monoclinic相の単相であることを常圧での粉末X線回折により確かめた。cubic構造に対して観測された11本の回折ピークが T_h^5 -Im3構造に基づいて文献と一致して完全に指数付けできた⁸⁾。monoclinic相についても14本の回折ピークを C_{2h}^5 -P2₁/n構造に基づいて指数付けできた³⁷⁾。格子定数は以下の通りである。

cubic構造に対して

$$a: 9.750 (1) \text{ \AA} \quad [9.736 \text{ \AA}]^{8)}$$

$$V: 93.05 (3) \text{ cm}^3/\text{mol}$$

monoclinic構造に対して

$$a: 7.1495 (6) \text{ \AA} \quad [7.51 \text{ \AA}]^{37)}$$

$$b: 6.258 (9) \text{ \AA} \quad [6.21 \text{ \AA}]^{37)}$$

$$c: 6.990 (7) \text{ \AA} \quad [7.00 \text{ \AA}]^{37)}$$

$$\beta: 97.27 (6)^\circ \quad [97.10^\circ]^{37)}$$

$$V: 97.9 (2) \text{ cm}^3/\text{mol}$$

ここで丸括弧内の数字は標準偏差であり、角括弧内の値は文献値を示す^{8,37)}。常圧においては cubic相の molar volumeは、monoclinic相の値と比べ5%小さく、TCNE分子がcubic cell中で最密パッキングをとっていることを示す。

3.2 GPaの同じ圧力で測定されたcubic相とmonoclinic相それぞれの典型的なX線回折パターンを図5.8に示す。観測されたピークはガウス関数でフィットされ、そのピーク位置を用いて格子定数が計算された。

cubic相を6 GPaまで加圧した時、重合反応が始まり、透明なTCNE結晶がしだいに黒褐色へ変わって行った。monoclinic相に関しては、分子の再配列に伴う相転移が3.5 GPa付近で起きることが見いだされ、赤外吸収測定の結果と一致している。高压相はcubic相と同様に6 GPa付近で重合するので、粉末X線測定においては加圧を5 GPaまでで止め、転移の可逆性を確かめるために圧力を下げていった。

d-spacingsの圧力による変化を図5.9に示す。cubic相のd-spacingsは、重合反応の起こるまで、7 GPaまで連続的に減少する。monoclinic相とその高压相のd-spacingsを5 GPaまでプロットした。3.5 GPaでのd-spacingsの不連続は相転移が起きたことによる。観測されたd-spacingsを使って格子定数を計算した。cubic相の格子定数を圧力に関して2次式でフィットすると、

$$a=9.6906 - 0.2165 P + 0.0143 P^2; r=0.9960$$

となる。ここで、Pは圧力(GPa)であり、rは相関係数である。monoclinic相に対しても同様にフィットすると、

$$a=7.511 - 0.225 P + 0.0231 P^2; r=0.9979$$

$$b=6.223 - 0.212 P + 0.0252 P^2; r=0.9979$$

$$c=7.003 - 0.224 P + 0.0267 P^2; r=0.9982$$

となる。a軸とb軸のなす角(β)は $97.32 \pm 0.07^\circ$ であり、圧力によらずほぼ一定であった。monoclinic

格子の3つの辺はほとんど同じ圧力係数で縮んでおり、分子配列を保って等方的に圧縮されている。

TCNE結晶は、ファンデルワールス力による弱い分子間力を反映して、圧力とともに大きな体積減少(図5.10)を示す。cubic相のmolar volumeは、常圧での $93.05 \text{ cm}^3/\text{mol}$ から3.2 GPaで $76.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ と17.5%も減少した。monoclinic相のmolar volumeも、3.2 GPaまでの圧力変化に応じて $97.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ から $79.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ へと18.4%も減少した。体積の減少率はcubic相とmonoclinic相でほとんど変わらず、密度の逆転はみられなかった。圧力-体積データをMurnaghan状態方程式でフィットして、cubic相に対する bulk modulus $B_0=8.6 \text{ GPa}$, pressure derivative $B_0'=6.4$ と、monoclinic相に対する bulk modulus $B_0=9.5 \text{ GPa}$, pressure derivative $B_0'=4.9$ を得た。

比較のため約5 GPaの対応する圧力で測定したcubic相および高圧相のX線回折パターンを、図5.11に示す。monoclinic相に由来する2,3のピークが残存し、転移圧を1 GPa近く上回っている4.8 GPaでさえ高圧相への転移は完了していないことが示された。新しく現れた高圧相の回折ピークは、cubic構造とは全く異なると同時に、アモルファス状態でもなかった。この結果は、準安定なアモルファス状態を経由してcubic相に転移すると報告した以前の粉末X線回折研究と対立する⁴¹⁾。圧力を4.8 GPaからstepwiseに減圧していったとき、2.6 GPaではmonoclinic相に由来する回折ピークが再び出現し、高圧相からmonoclinic相への可逆転移が始まったことを示した。高圧相のピークは0.2 GPaで完全に消失し、monoclinic相の回折パターンへ戻った(図5.12)。

3-3 考察

初めから最密パッキング構造をとり圧力誘起相転移を起こさないと予測されたcubic相はその予測通り、6 GPaで重合反応を起こすまで安定に存在した。一方、安定なcubic相に転移することが予測された準安定相のmonoclinic相は、cubic相とは別の準安定な高圧相とのあいだで可逆的相転移を起こし、cubic相への転移を示さなかった。このような準安定状態間の可逆転移は分子固体においてまれなことであり、典型的な速度論支配の転移であると考えられる。

はじめに、cubic相, monoclinic相, 高圧相の3つの相の格子エネルギーを考えてみる。cubic相のエネルギー準位が、全圧力範囲でmonoclinic相の準位より低いことは、実験及び理論計算⁴⁴⁾の結果からすぐに導かれる。常圧では、DSC (differential scanning calorimetry) 測定による318 Kでの発熱的な転移から、cubic相とmonoclinic相の相対的な安定性は確かめられている^{38,39)}。加えて、

この2つの相に対して計算された格子エネルギーの比較により、高圧領域ではcubic相の方が一層安定になることが報告されている⁴⁴⁾。高圧相の格子エネルギーの見積もりに適用できる実験データはないが、monoclinic相と可逆転移をするのであるからそのエネルギー準位はmonoclinic相と近い位置にあり、cubic相のエネルギー準位よりも上であろう。したがって、3つの相の格子エネルギーの相対的な準位は図5.13のように描かれる。

monoclinic相からcubic相への相転移は、この2相間に存在する大きなエネルギー障壁により抑制されているのであろう。高圧下では高密度構造が好ましいという一般的傾向やcubic構造が圧縮により一層安定化するという理論予測にもかかわらず、monoclinic相が準安定相として3.5 GPaまでの圧力範囲で存在し続ける。これは、室温における熱エネルギーが、構造変化のためのエネルギー障壁を越えるのに不十分なためであろう。同様な状況が常圧で温度変化を行った実験でもみられている。高温相であるmonoclinic相が5 Kという極低温でも残存するという結果⁹⁾が、転移経路を妨げている大きなエネルギー障壁の存在を示している。分子固体においては、相間のエネルギー障壁は各分子相間の分子配列の違いに起因する分子再配列のためのエネルギーと考えられる。分子が互いに垂直にパッキングされたcubic相と一列の相を形成するmonoclinic相では図5.1-5.2に示されたように分子配列が大きく異なり、一列に並んだ分子が垂直に起き上がるには大きなエネルギーを必要とするのであろう。

これに反し、monoclinic相と高圧相の間のエネルギー障壁は十分小さい。monoclinic相から高圧相への転移が昇圧過程でゆるやかに起こり、減圧過程の逆転移も同様であることは、相間に室温で乗り越えられる程度の小さいエネルギー障壁しか存在しないことを示している。さらに、分子再配向のエネルギーが小さいという事は高圧相の分子配列はmonoclinic相と類似していることが推察される。

第4節 重合反応

4-1 結果と考察

cubic相と高圧相の両相とも6 GPa近くで重合反応が起きることが見いだされた。6 GPaで透明なTCNE結晶がしだいに黒褐色へ変わって行く。DACから取り出した生成物の常温・常圧でのIRスペクトルを図5.14に示す。1600 cm^{-1} にC=N伸縮振動とC=C伸縮振動に起因するブロードなピークが観測される。C=N結合は、シアノ基の開裂重合により形成されたと考えられる。C=C伸縮振動モードはTCNE分子では赤外不活性モードであったが、重合に伴う分子の対称性低下のために赤外活性になったのであろう。もう一つのブロードなピークが2143 cm^{-1} に位置し、C≡N伸縮振動モードに帰属される。C≡N伸縮振動モードの存在は、シアノ基間の重合は部分的に起こり、一部のC≡N結合は残存していることを示す。観測された2143 cm^{-1} の振動数は、TCNE分子本来のC≡N伸縮振動モードより100 cm^{-1} 近く低波数に位置する。この振動数の減少は、共役系の伸長に伴って共役系に組み込まれたシアノ基の振動数が徐々に低波数シフトするという一般的に見られる傾向と一致する。重合による黒褐色への色の変化も共役系の長いポリマー形成を示している。したがって、生成物はC≡N三重結合が反応した共役ポリマーと考えられる。赤外スペクトルから判断して、cubic相と高圧相のどちらから生成したのも同一種類のポリマーである。

X線回折測定からcubic相における6 GPaでの格子定数が得られ、これを基に重合反応直前の分子間距離を推定してみる。簡単のために、分子の形は変わらないという剛体近似をして、分子内の結合距離には常圧の文献値を用いた⁸⁾。この仮定のもとで、6 GPaでのcubic相の格子定数8.906 Åを使って分子間距離を求めると、垂直に立っている隣接分子とのC=C二重結合間の距離は4.45 Åと計算された(図5.15)。重合反応はシアノ基間で起こっており、この反応を起こす炭素原子と隣接する窒素原子との間で最近接分子間距離をとる。この最近接の原子間距離は、2.83 Åであり、ファンデルワールス距離より13%短い。これは、通常のC-N単結合距離1.4 Åの約2倍も離れている。分子間で反応が起きるためには分子は格子点から移動して接近しなくてはならず、反応は結晶の規則性とは無関係に進行すると考えられる。このため、反応生成物は非晶質となることが予測され、実際6 GPa以上でX線回折パターンからは、未反応のcubic結晶からの回折ピークが観測されたが、付加的な新たなピークは現れず反応生成物は非晶質であることを示した。

第5節 まとめ

5-1 相転移

cubic相と他の準安定相間には大きなエネルギー障壁が存在し、cubic相が隔絶している（図5.13）。このため、安定相であるcubic相は重合反応が始まるまで安定に存在し、monoclinic相とその高圧相はcubic相とは別個に2相間で可逆転移を起こす。すなわち、TCNEにおいては最安定相への転移がエネルギー障壁により阻まれ、熱力学的支配というよりは速度論支配によって転移の経路が決定されている。分子固体においては相間のエネルギー障壁は各分子相間の分子配列の違いに起因する分子再配列のためのエネルギーと考えられ、速度論支配の転移現象は、cubic相と他の準安定相における分子配列の大きな違いに起因しているであろう。

5-2 重合反応

TCNEのcubic相と高圧相のどちらも $C\equiv N$ 三重結合が反応して、共役ポリマーが生成したと考えられる。しかも、赤外スペクトルから判断して、cubic相と高圧相のどちらから生成したのも同一種類のポリマーである。分子は格子点から移動して接近することで反応が起きるために、結晶の規則性とは無関係に反応が進行していると考えられる。生成物も非晶質であることが示されている。X線回折測定結果より、反応は分子間の最近接原子であるシアノ基の炭素原子と窒素原子の圧力による接近によって誘起されたものと推測される。

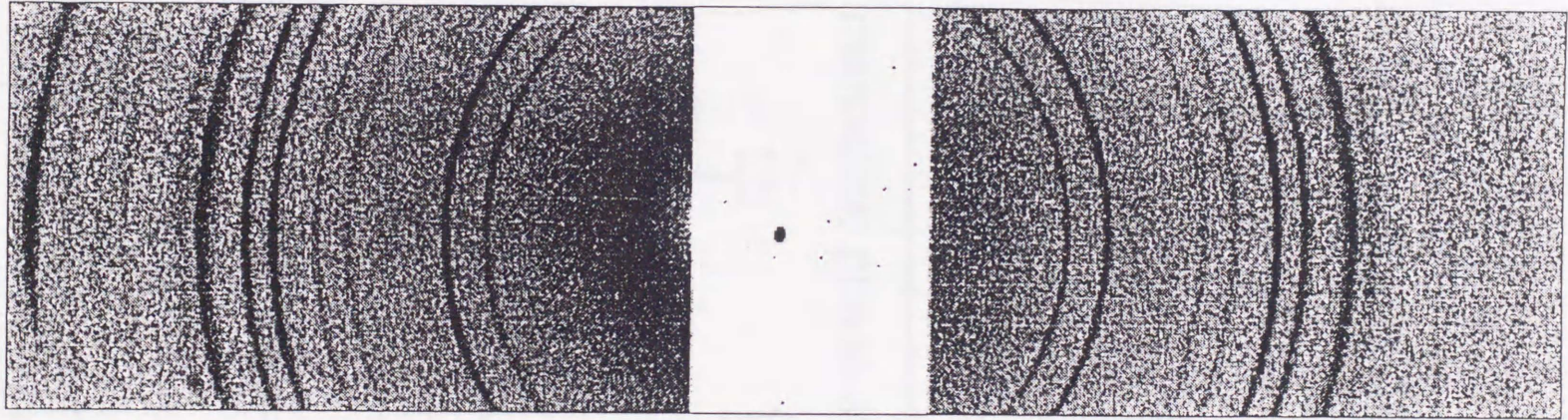


図5.7 3.1 GPaで測定されたTCNEのmonoclinic相のX線回折リング
X線出力 2.7 kWの低パワーで、150 $\mu\text{m}\phi$ コリメータを用いて23時間かけて
イメージング・プレート上に記録された。

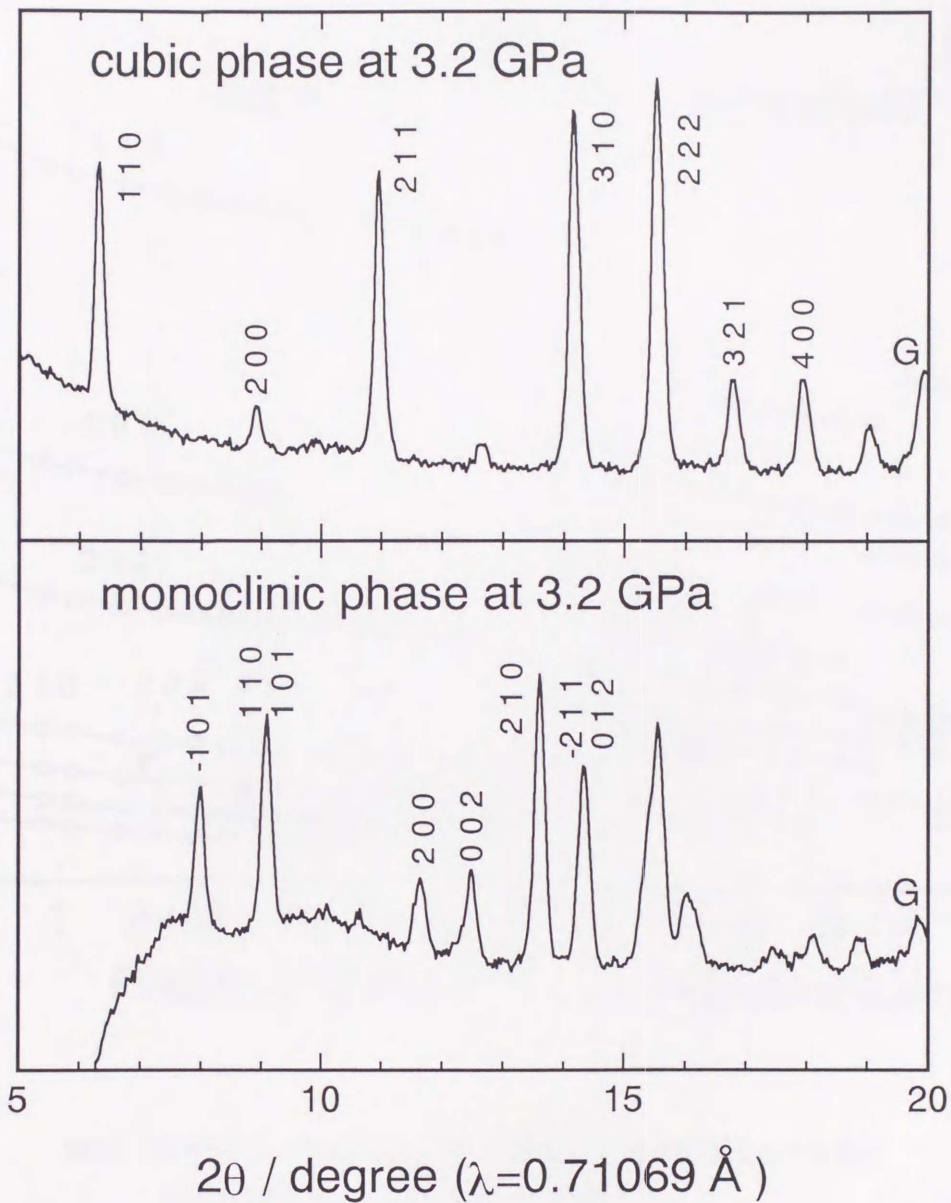


図5.8 3.2 GPaで測定されたTCNEの(a) cubic相と(b) monoclinic相の各々のX線回折パターン
 指数付けされたピークは、ガウス関数でフィットされ格子定数の計算に用いられた。Gでマークした回折ピークは金属ガスケットによるものである。

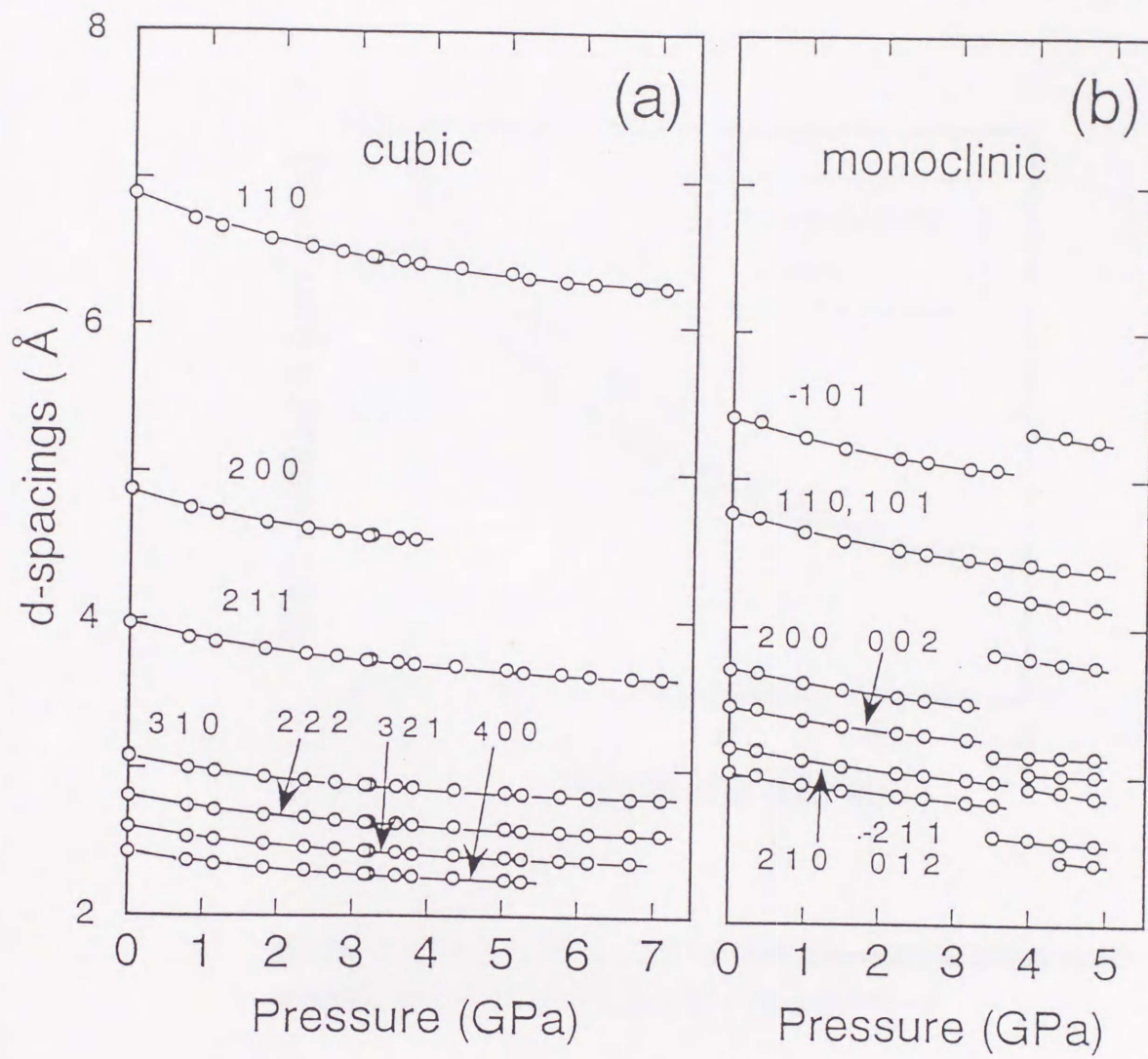


図5.9 TCNEの(a) cubic相と(b) monoclinic相のd値の圧力に対する変化
monoclinic相は3.5 GPaで高圧相へ転移する。

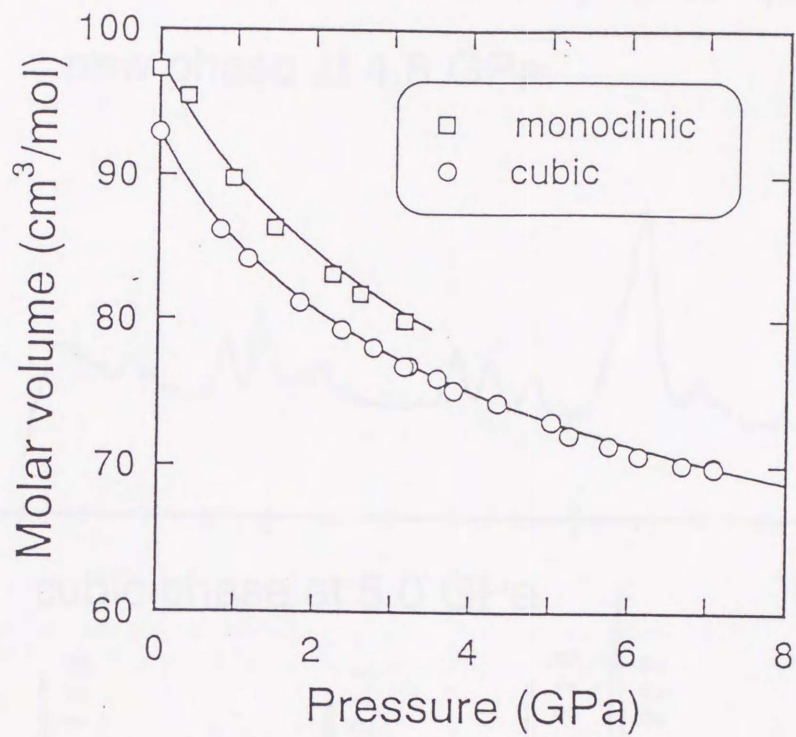


図5.10 圧力に対してプロットされたcubic相とmonoclinic相のMolar volume
 monoclinic相については転移の起こる3.2 GPaまでのデータ

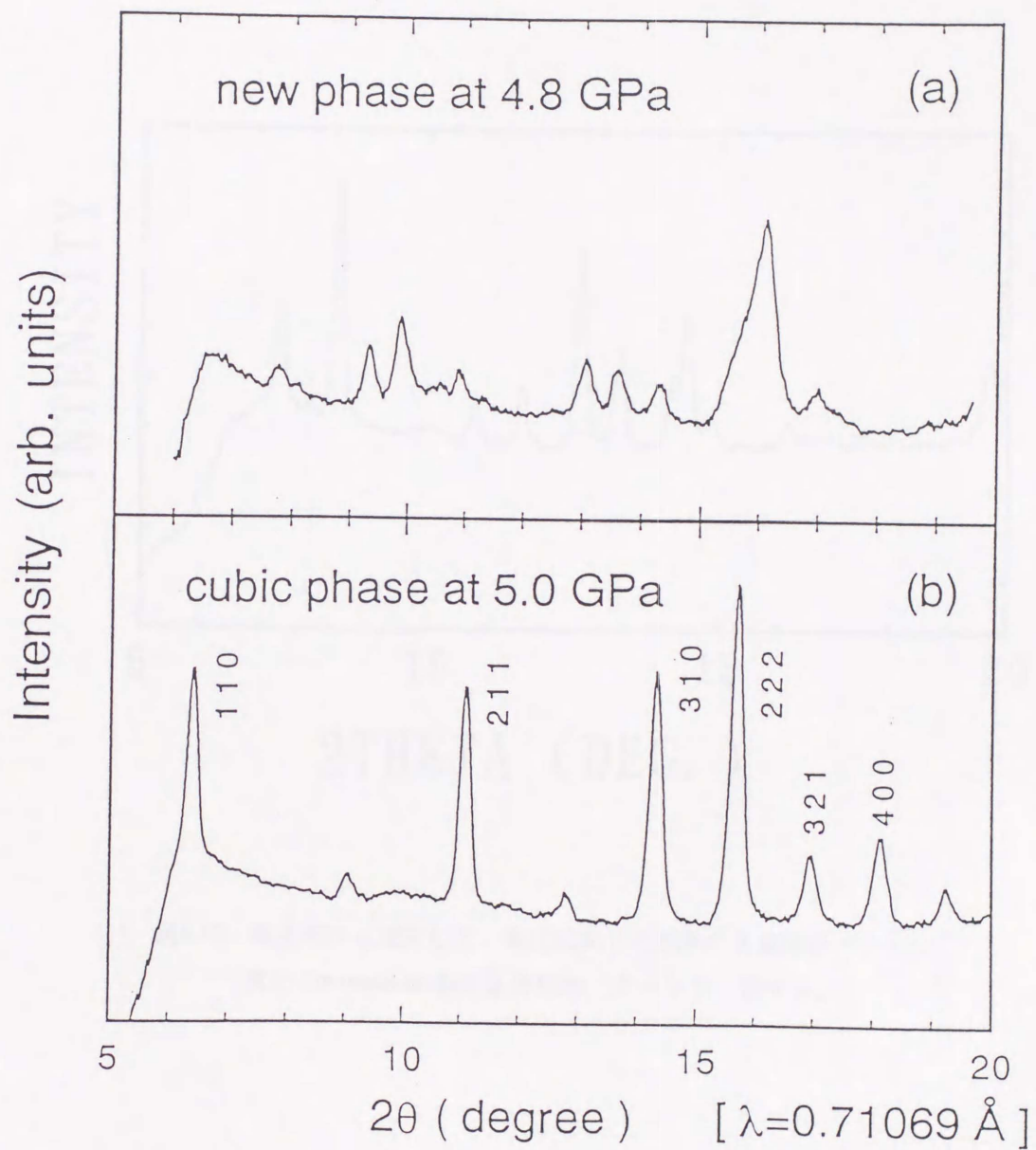


図5.11 TCNEの(a)4.8 GPaでの高圧相 及び(b) 5.0 GPaのcubic相のX線回折パターン
高圧相は結晶相であり、cubic相とは異なる回折パターンを示す。

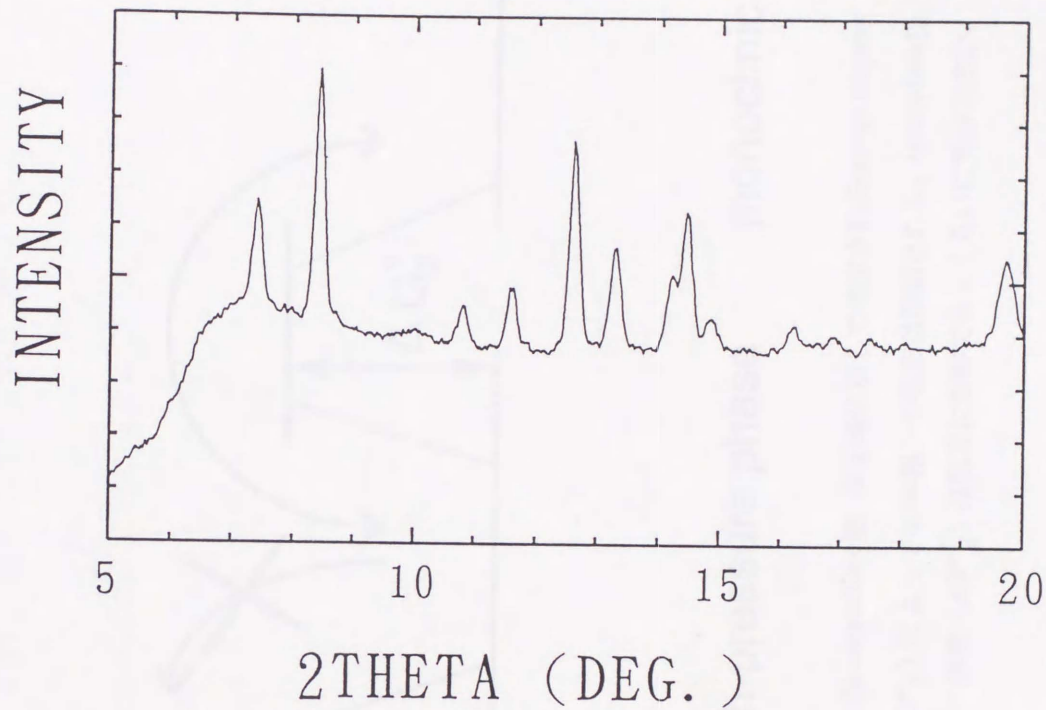


図5.12 高圧相から減圧して、常圧に戻した試料のX線回折パターン
常圧のmonoclinic相のX線回折パターンと一致する。

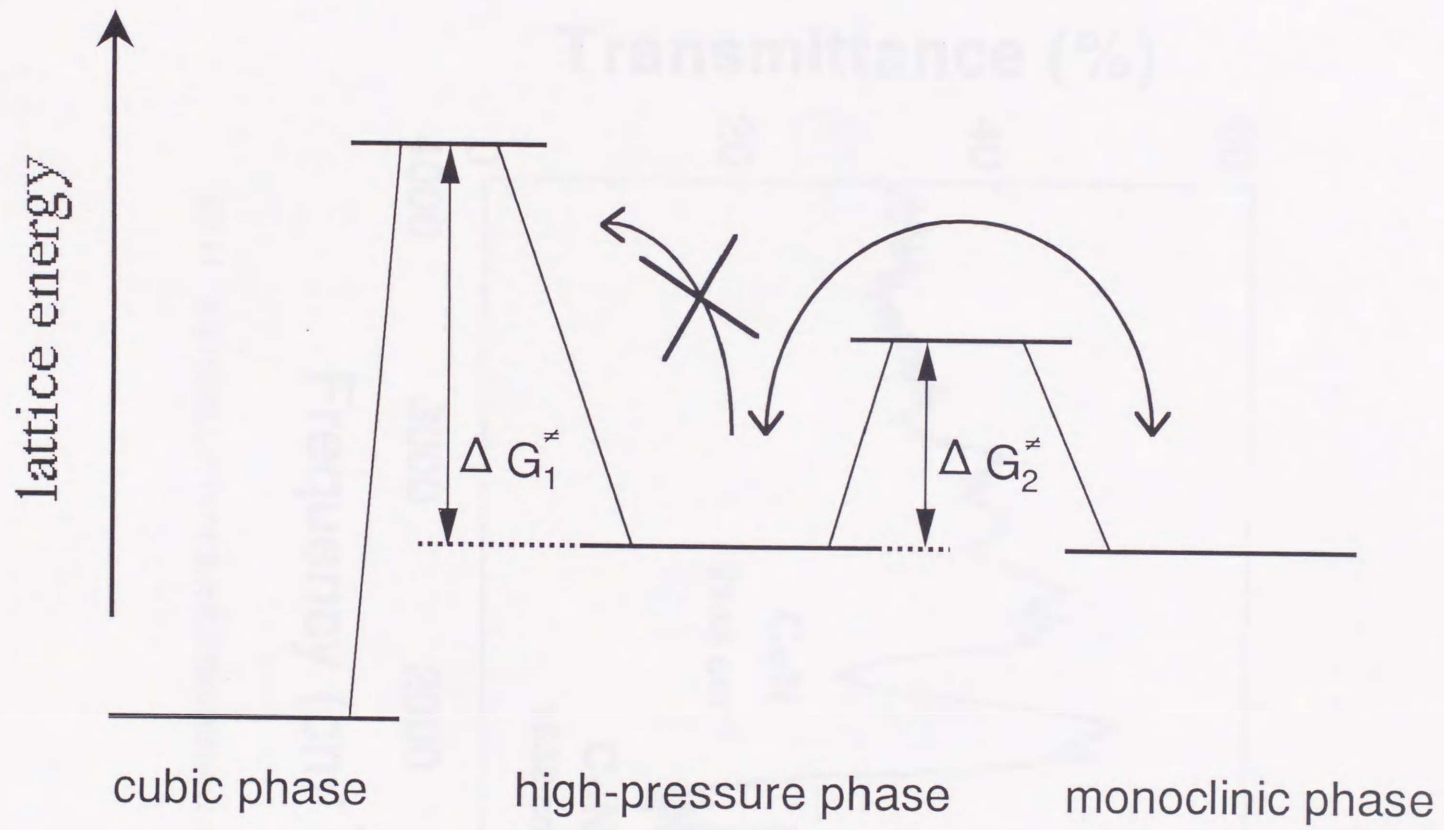


図5.13 3 GPa付近でのTCNEのcubic相, monoclinic相, 高圧相に対して推定されるenergy diagram
 大きなエネルギー障壁 (ΔG_1^\ddagger) によってcubic相への転移は抑制される。monoclinic相と
 高圧相の間にあるエネルギー障壁 (ΔG_2^\ddagger) は相互に転移できるくらいに充分小さい。

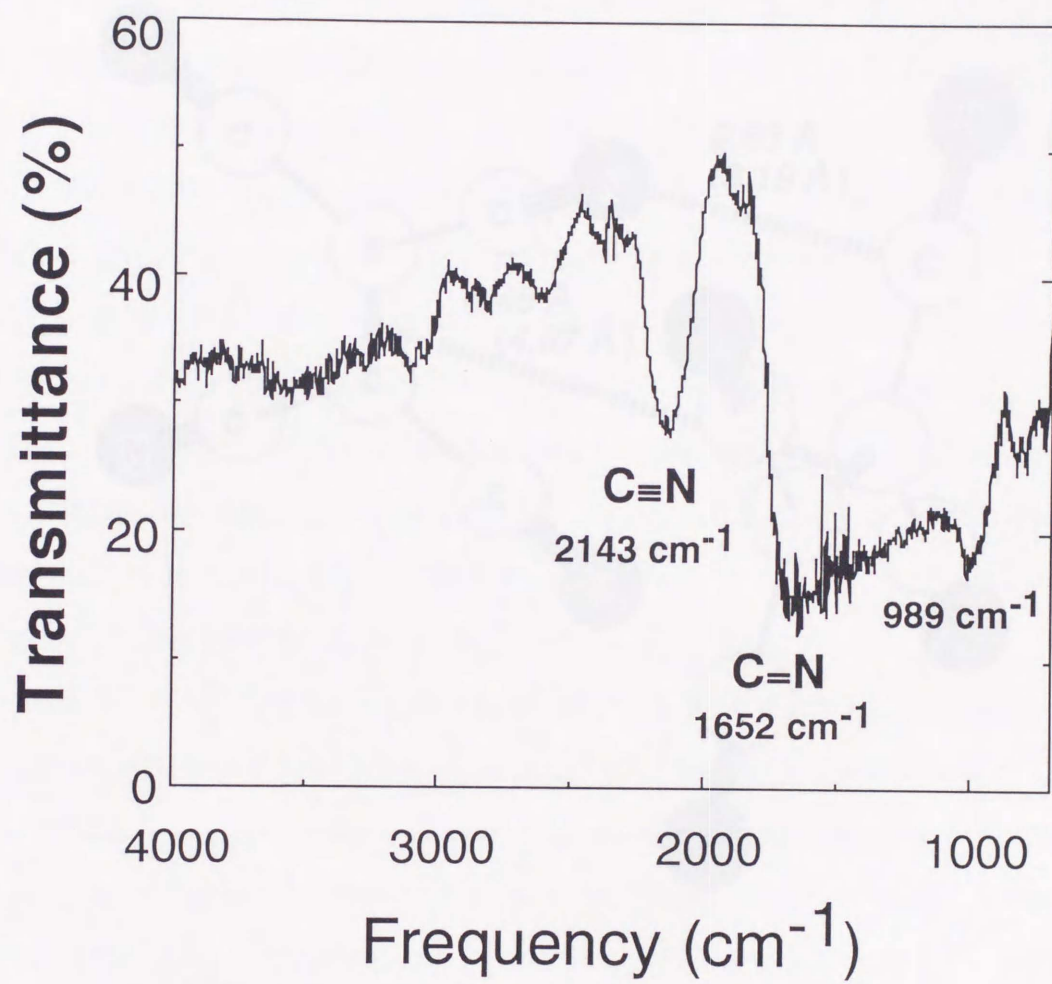


図5.14 常圧に回収したTCNE重合生成物の赤外吸収スペクトル

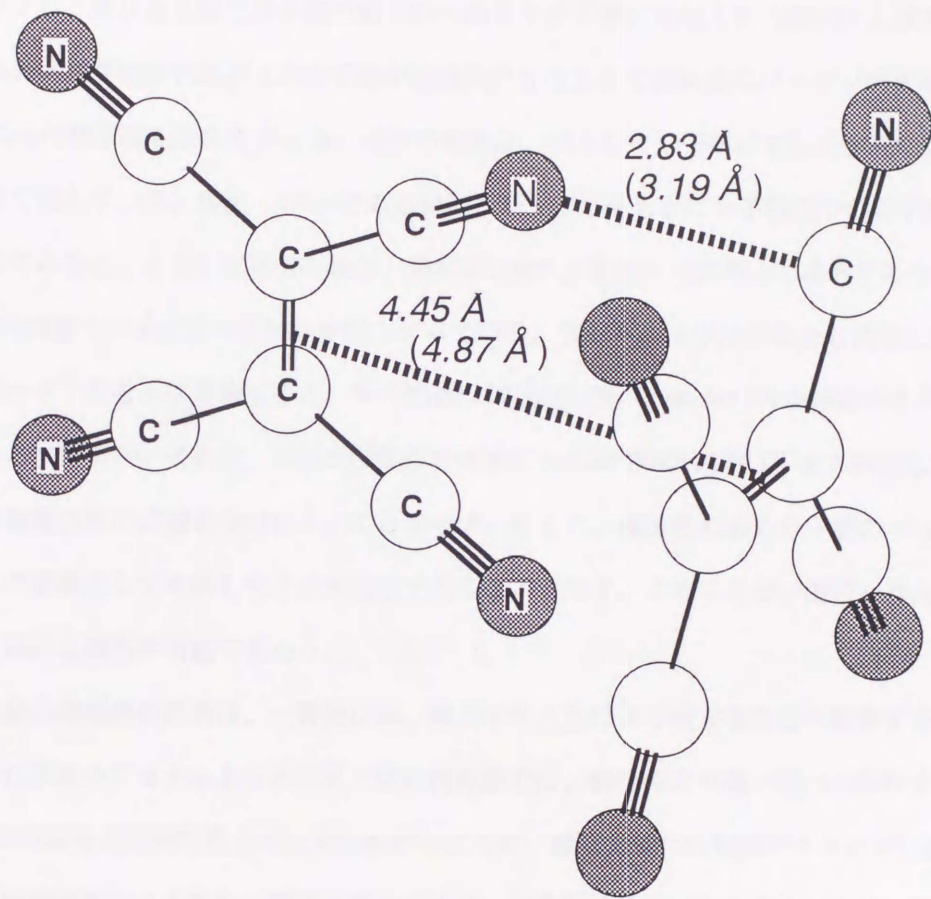


図5.15 6 GPaのcubic相における2つの隣接TCNE分子の配列
分子中心間の距離と最近接原子間距離を表す。括弧内は
常圧での各々の距離を与える。

第6章 総括

第1節 分子間力と分子配列

シアン化水素、アセトニトリルの圧力による構造相転移は分子鎖のパッキングをいっそう高密度化させるものである。シアン化水素は、はじめab面の正方形から長方形の変形によってより密にパッキングし、更なる圧縮で分子鎖の軸方向へのスライドを引き起こす(図6.1)。アセトニトリルではジグザグに折れ曲がった分子鎖が直線状になることで高密度にパッキングする(図6.2)。これらの構造変化を考えると、圧力の効果は、主として分子鎖に対して垂直な方向での圧縮の形で現れている。常圧・170 KでのX線回折データ²⁾をもとに分子鎖内での分子間距離を見積もってみると、シアン化水素の場合、図6.3aに示すようにN...H距離が2.12 Åであり、N...H van der Waals距離2.75 Åと比べてかなり短くなっている。アセトニトリルの場合も同様に常圧・低温相のデータ⁴⁾をもとに見積もると、N...C距離2.92 Åが、N...C van der Waals距離3.25 Åより短縮されている(図6.3b)。これは、attractiveな力で分子がvan der Waals距離以下まで接近しているため、分子鎖軸方向の圧縮を受けにくいことを示す。そして、構造相転移を分子鎖のパッキングの問題として単純化して考察したことが妥当であることも示す。このことは、他の一次元分子鎖を形成する系にも適用が可能であろう。

分子性結晶の相転移の経路は、一般的には、熱力学的支配により最安定な相へ転移するといえる。シアン化水素やアセトニトリルの圧力誘起相転移では、密度のより高い相へと転移する。しかし、TCNEの準安定相間で見られた可逆転移のように、最安定相への転移がエネルギー障壁に阻まれ、速度論支配による転移が起きる場合がある。分子性結晶では、このエネルギー障壁は分子の再配列エネルギーに起因しており、分子間力や分子内結合が結晶構造だけでなく、転移経路を決める際にも重要な役割を果たしている。

第2節 シアノ基の固相重合反応

シアン化水素、アセトニトリル、テトラシアノエチレン (TCNE) のいずれのシアノ化合物においてもC≡N三重結合部分での開裂重合が起きており、共役ポリマーが生成した。固相重合反応機構については、重合開始時に結晶中での反応部位間の距離になんらかの規則性があるものと当初予測した。同じような直線分子鎖から反応したシアン化水素、アセトニトリルとを比較してみると、室温での重合開始圧力に大きな違いがあることがわかる。シアン化水素は1.3 GPaで重合が始まるのに対し、アセトニトリルは15 GPaでようやく色が変わり始めた。この重合開始圧の違いの原因として、アセトニトリルの場合メチル基部分の立体障害により分子間の接近が妨げられたことが考えられるが、それだけでは一桁もの圧力の違いは説明できない。むしろ、シアン化水素では生成物に水素移動が起きていることから、酸性度の高いシアン化水素では水素転位を伴う重合機構により反応が進展し、アセトニトリルとは反応機構自体が異なっていると考えられる。このように、分子の反応性によって反応機構が異なるとすると高圧固相重合反応に単純に規則性を見いだすことは困難である。

現在、規則性らしきものがあるとするれば、TCNEのcubic相において、生成物のC-N単結合の約2倍の距離 (2.83 Å) 離れた点まで接近した時点で反応が開始されたことである。同様のことが、アセチレンの高圧固相重合においても見いだされている⁵⁻⁷⁾。S. K. Sikkaらにより提案されているlimiting distanceの考えは、有機結晶において非結合原子が、limiting distanceを越えて接近すると不安定化して重合や相転移などを起こすというものであり、いくつかの高圧相転移や反応に良くあてはまると報告されている⁴⁵⁾。TCNEに見出された結果は、彼らの考えと一致している。高圧下での反応例自体が少なく、規則性を確立するには至らないが、今後のデータの集積が望まれる。

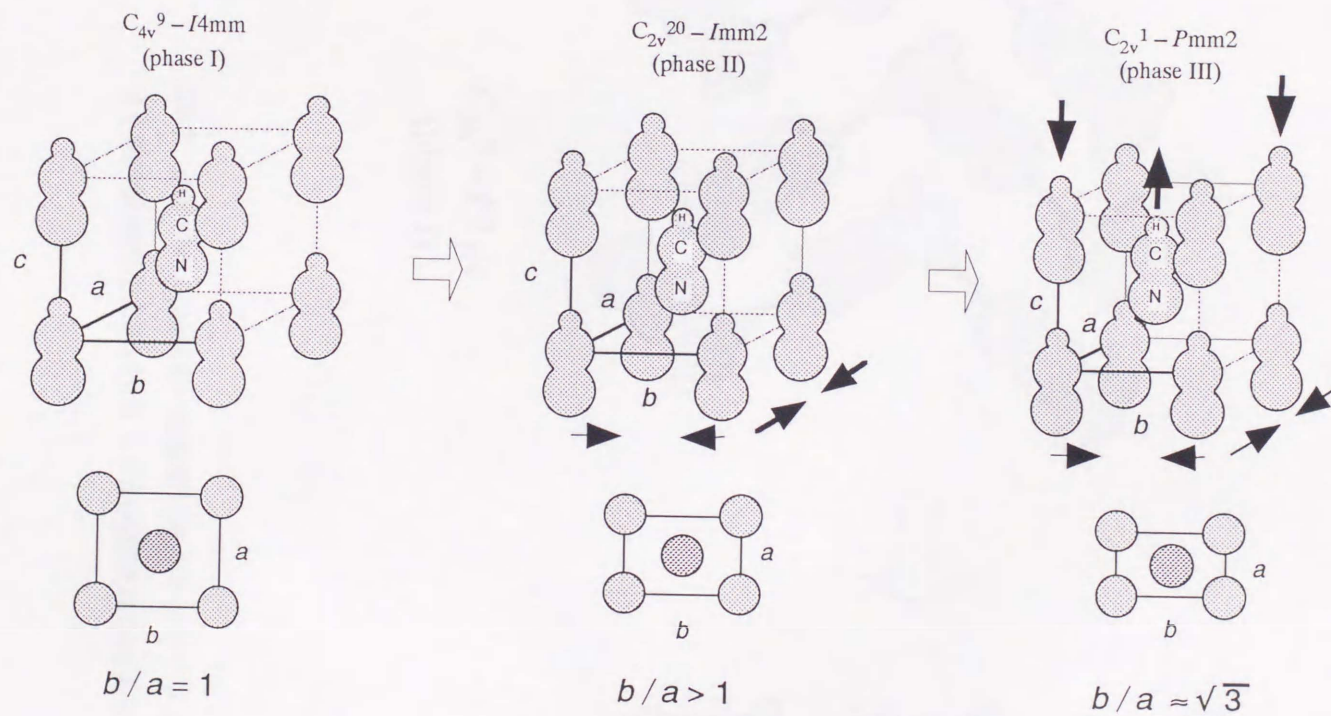
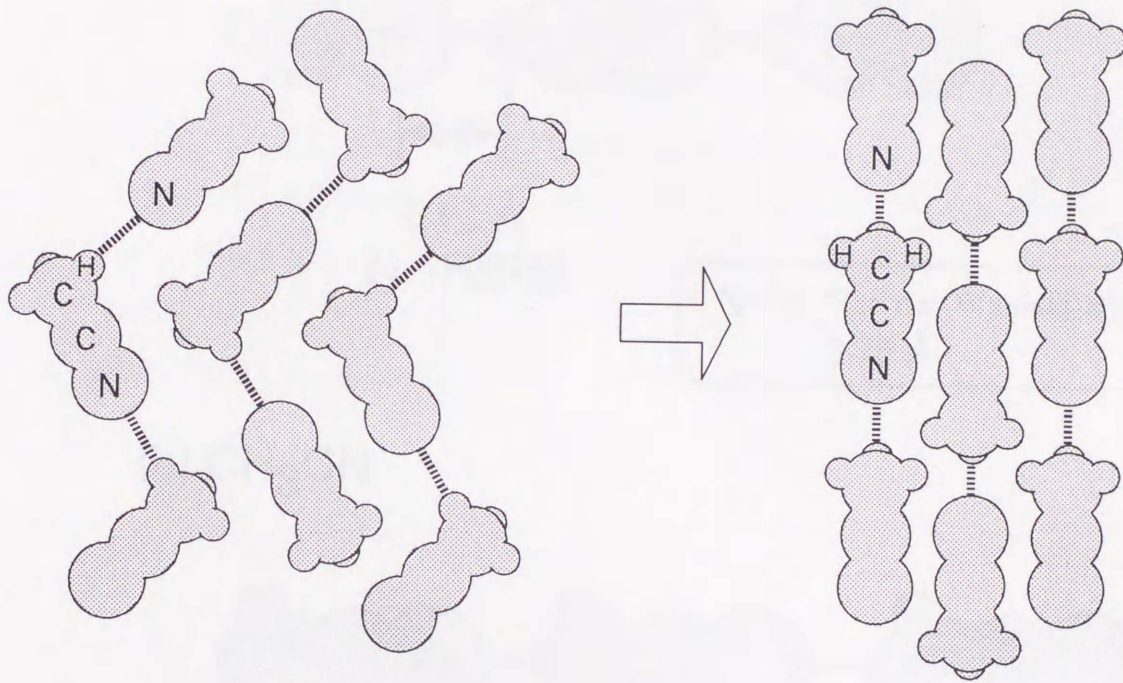


図6.1 シアン化水素分子性結晶の圧縮による構造変化

より高密度なパッキングへ変化して行く。下図は格子のab面の変形の様子を示す。

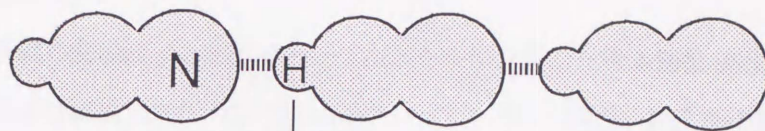


$C_{2h}^5 - P2_1/c$
(phase I)

$D_{2h}^9 - Pbam$
(phase II)

図6.2 phase Iからphase IIへの転移に伴うアセトニトリルの構造変化
分子鎖の直線化によるパッキングの高密度化が起きる。

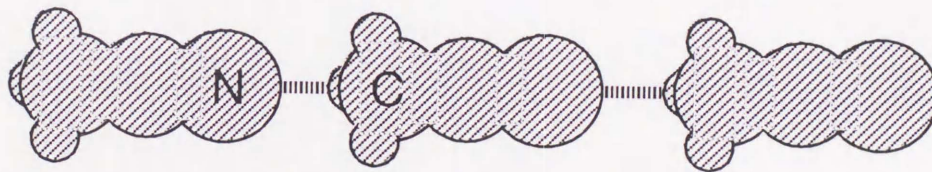
(a) HCN



2.12 Å
N···H距離

N···H Van der Waals距離
2.75 Å

(b) CH₃CN



2.92 Å
N···C距離

N···C Van der Waals距離
3.25 Å

図6.3 常圧・低温のX線回折データをもとに見積もられた、シアン化水素及びアセトニトリルの分子鎖中での分子間距離

謝辞

最後に、本研究を行うにあたり、お世話になった多くの方々にお礼を申し上げたいと思います。

審査教官として懇切なご指導をしていただきました筑波大学物質工学系の若槻雅男 教授, 木瀬秀夫 教授, 大成誠之助 教授, 高野薫 助教授、そして、物質工学工業技術研究所の青木勝敏 室長にお礼を申し上げます。

なかでも、本研究の開始時より終始多大なる御教示を頂きました青木勝敏 高圧化学研究室長に厚くお礼を申し上げます。また、本研究を進める上で、様々な助力, 助言及び議論をしていただいた同研究室の坂下真実 修士と藤久裕司 博士に深く感謝致します。

TCNEの高圧粉末X線回折測定については、無機材質研究所の竹村謙一 博士の御指導のもと同研究所において実施致しました。竹村謙一 博士に感謝の意を表したいと思います。

更に、本研究の開始時において有益な討論とご協力をいただいた旧 化学技術研究所（現 物質工学工業技術研究所）の高密度エネルギー課の皆様に感謝いたします。

参考文献

- 1) 日本化学会編 改訂3版 化学便覧 基礎編II, p.720.
- 2) W. J. Dulmage and W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **4** (1951) 330.
- 3) M. J. Barrow, *Acta Crystallogr.* **B37** (1981) 2239.
- 4) E. L. Pace and L. J. Noe, *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 5317.
- 5) K. Aoki, S. Usuba, M. Yoshida, Y. Kakudate, K. Tanaka, and S. Fujiwara, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 529.
- 6) K. Aoki, Y. Kakudate, M. Yoshida, S. Usuba, K. Tanaka, and S. Fujiwara, *Synth. Metals* **28** (1989) D91.
- 7) K. Aoki, Y. Kakudate, M. Yoshida, S. Usuba, and S. Fujiwara, *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 778.
- 8) R. G. Little, D. Pautler, and P. Coppens, *Acta Crystallogr.* **B27** (1971) 1493.
- 9) S. L. Chaplot, A. Mierzejewski, and G. S. Pawley, *Acta Crystallogr.* **C40** (1984) 663.
- 10) J. B. Hyne, R. Wills, and R. E. Wonkka, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 2914.
- 11) K. Aoki, Y. Kakudate, M. Yoshida, S. Usuba, K. Tanaka, and S. Fujiwara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) 2107.
- 12) G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, and R. A. Forman, *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 2774.
- 13) H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, and D. J. Steinberg, *J. Appl. Phys.* **86** (1987) 2334.
- 14) J. D. Barnett, S. Block, and G. J. Piermarini, *Rev. Sci. Instrum.* **44**, (1973) 1.
- 15) J. C. Chervin, B. Canny, M. Gauthier, and Ph. Pruzan, *Rev. Sci. Instrum.* **64** (1993) 203.
- 16) W. J. Dulmage and W. N. Lipscomb, *Acta crystallogr.* **4** (1951) 330.
- 17) P. L. Cummins, G. B. Bacskey, N. S. Hush, and B. Jönsson, *Chem. Phys. Lett.* **145** (1988) 399.
- 18) M. Pezolet and R. Wavoie, *Can. J. Chem.* **47** (1969) 3041.
- 19) B. Müller, H. D. Lutz, J. Hermeling, and E. Knözinger, *Spectrochim. Acta* **49** (1993) 191.
- 20) K. Aoki, B. J. Baer, H. C. Cynn, and M. Nicol, *Phys. Rev.* **B42**, (1990) 4298.
- 21) K. Aoki, B. J. Baer, H. C. Cynn, and M. Nicol, in *Molecular Systems under High Pressure*, eds. R. Pucci and G. Piccitto, (Elsevier Sci. Pub., Northan-Holland, 1991) p.283.

- 22) 例えば、L. F. Fieser and M. Fieser, in *Reagents for Organic Synthesis* p.454.
- 23) I. Panas, Chem. Phys. Lett. **194** (1992) 239.
- 24) I. Panas, Chem. Phys. Lett. **201** (1993) 255.
- 25) V. Völker, Angew. Chem. **72** (1960) 379.
- 26) D. Hummel and O. Janssen, Z. Physik. Chem. **31** (1962) 111.
- 27) M. Kurabayashi, Shinkukagaku **16** (1968) 14.
- 28) D. E. Milligan and M. E. Jacox, J. Mol. Spectrosc. **8** (1962) 126.
- 29) M. P. Marzocchi and S. Dobes, Spectrochim. Acta **30A** (1974) 1437.
- 30) A. Anderson, B. Andrews, and B. H. Torrie, J. Mol. Struct. **79** (1982) 409.
- 31) M. P. Marzocchi and M. G. Migliorini, Spectrochim. Acta **29A** (1973) 1643.
- 32) M. J. Barrow, Acta Crystallogr. **B37** (1981) 2239.
- 33) H. Michel and E. Lippert, Organic liquids (Engl, Chichester, 1978) p.293.
- 34) W. E. Putnam, D. M. McEachern, and J. E. Kilpatrick, J. Chem. Phys. **42** (1965) 749.
- 35) R. J. Jacobsen and Y. Mikawa, Appl. Opt. **9** (1970) 17.
- 36) G. Tourillon, P-C. Lacaze, and J-E. Dubois, J. Electroanal. Chem. **100** (1979) 247.
- 37) D. A. Bekoe and K. N. Trueblood, Zeit. Kristallogra. **113** (1960) 1.
- 38) R. Mukhopadhyay, S. L. Chaplot, and K. R. Rao, Nucl. Phys. Solid State Phys. **C26** (1983) 36.
- 39) R. Mukhopadhyay, S.L. Chaplot, and K.R. Rao, Phys. Stat. Sol. (a) **92** (1985) 467.
- 40) S. L. Chaplot, A. Mierzejewski, and G. S. Pawley, Mol. Phys. **56** (1985) 115.
- 41) S. L. Chaplot and R. Mukhopadhyay, Phys. Rev. B **33** (1986) 5099.
- 42) G. J. Piermarini, S. Block, and J. D. Barnett, J. Appl. Phys. **44** (1973) 5377.
- 43) F. A. Miller, O. Sala, P. Devlin, J. Overend, E. Lippert, W. Lüder, H. Moser, and J. Varchmin, Spectrochim. Acta **20** (1964) 1233.
- 44) S. L. Chaplot, Phys. Rev. B **36** (1987) 8471.
- 45) S. K. Sikka, Surinder M. Sharma, and R. Chidambaram, in *High-Pressure Science and Technology-1993*, eds. S. C. Schmidt, J. W. Shaner, G.A. Samara, and M. Ross (AIP Proceedings 309, New York, 1994) pp.213-2216.



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

