

## ヒドロキノンとアセトンとが形成する分子 化合物の分解

近 藤 一 二・佐 藤 隆 司

### 〔1〕 はじめに

ヒドロキノン ( $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ ) の結晶形は  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  の3種の変態がある。 $\alpha$ 型はヒドロキノンを水から再結晶したとき等に得られる針状またはプリズム型の結晶である。 $\gamma$ 型は昇華によって得られる不安定な単斜晶系プリズム型の結晶である。 $\beta$ 型はヒドロキノンをメチルアルコールから再結晶したときなどに得られるもので、ヒドロキノンの結晶格子内の空洞にかぎられた大きさの分子を包含したときに比較的安定な結晶となる。Powell は一般に化学結合を伴わずしかも化学量論的に包含した物質をクラスレート化合物と命名し<sup>〔1〕</sup>、ヒドロキノンの $\beta$ 型結晶格子による一連のクラスレート化合物の構造をX線解析の研究から明かにした<sup>〔2〕</sup>。 $\beta$ 格子を形成するヒドロキノン分子間の水素結合の状態を図1に示す。

ヒドロキノンとアセトンとで形成する分子化合物（以下ヒドロキノーンアセトン分子化合物と記す）はクラスレートと異なり、1：1でヒドロキノンとアセトンとが水素結合によって交互に鎖状に結合し、この鎖状分子が Van der Waals 力で集合して単斜晶系の結晶となる。Lee 等が明らかにした水素結合の状態を図2に示す<sup>〔3〕</sup>。アセトンとヒドロキノンとがクラスレート化しない理由はまずアセトン分子の大きさが考えられるが、プロパンがクラスレート化することから、かならずしも立体構造的理由だけによるものとは考えられない。一般に水素結合による host 格子のクラスレート化の選択性は分子間の水素結合全体について検討する必要があると考える。

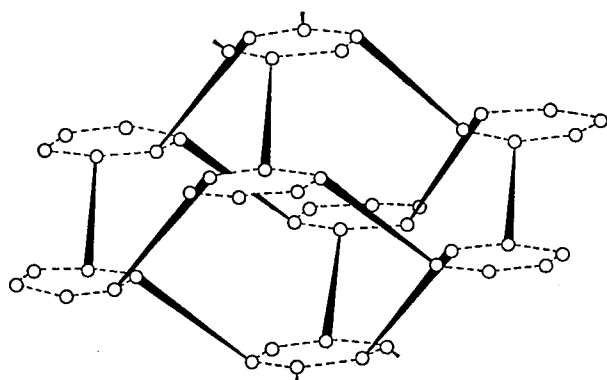


図 1.  $\beta$ -ヒドロキノンの水素結合

○は酸素原子     $\blacktriangle$  はヒドロキノンのベンゼン核を略記したものである。

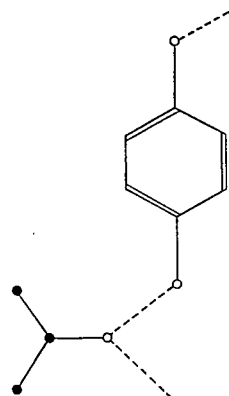


図 2. ヒドロキノーンアセトン分子化合物の水素結合

○は酸素原子 ●はアセトンの炭素原子を示す。

## 〔2〕 実験方法

ヒドロキノーンアセトン分子化合物はヒドロキノンのアセトン溶液をプログラム温度調節器により  $1.2\text{hr}/^{\circ}\text{C}$  の速度で  $60^{\circ}\text{C}$  から室温まで冷却して結晶させた。結晶の粉碎には、表面に付着しているアセトンをつきとり、アクリル樹脂のカプセルにステンレス鋼球とともに入れはげしく振動する方法を用いた。アセトンの溶液から結晶を取り出し粉碎を完了するまでに約2分間要した。

X線回折は粉末法により大気中、室温で下記の条件のもとで測定した。

target; Cu, 25KV, 6mA, filter;  
Ni, divergency;  $1^{\circ}$ , receiving slit;  
0.3mm, time constant; 1 sec, scanning speed ( $2\theta$ );  $2^{\circ}/\text{min}$ , scintillation counter.

分解圧の測定に用いた装置を図3に示す。最初、空の試料管をとりつけてコック④だけ閉じ他のコックは全部開いて  $10^{-2}\text{mmHg}$  以下に真空排気し、コック②、コック③を閉じて空気を排気口より入れる。次に粉碎した試料約

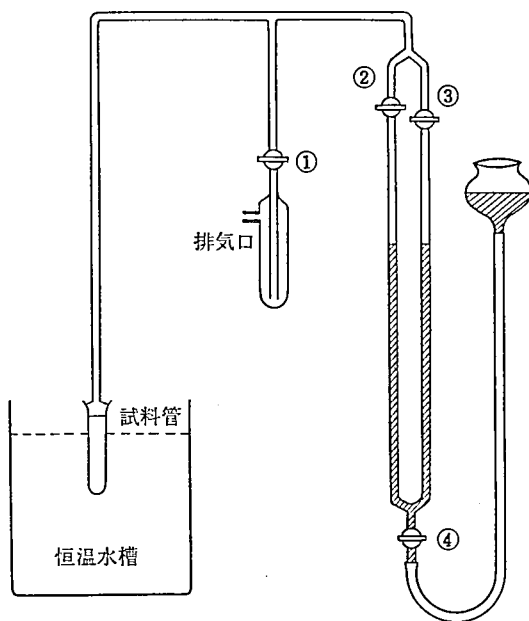


図 3. 解離圧の測定装置

3 g を試料管に入れてとりつけ、試料管の部分ドライアイス-エチルアルコール寒剤で冷却しながら真空排気してコック①を閉じた。寒剤を取りはずしてから測定温度に達した恒温水槽で試料部を浸し、再びコック①を開いて約2分間真空排気した後コック①を閉じ、コック③を開いて約12時間後マンオメーターの水銀柱の差を読取顕微鏡を用いて測定した。

## 〔3〕 結果及び考察

### (3-1) X線による観察

ヒドロキノンのアセトン溶液を冷却して得られたヒドロキノーンアセトン分子化合物は図4に示すように、透明な結晶である。この図にも一部見られるように、この結晶は大気中

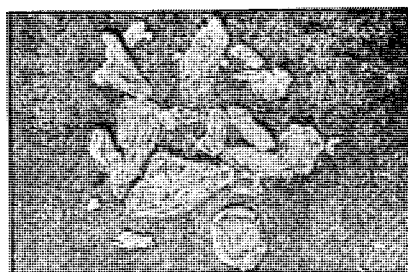


図 4. 実物大 ヒドロキノンのアセトン溶液から得られた結晶

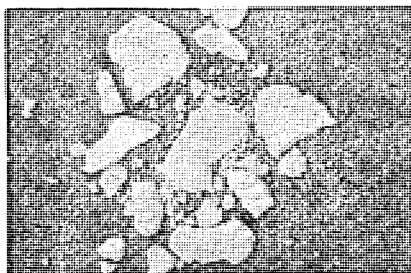


図 5. 実物大 分解した結晶

に取り出し結晶の表面に付着したアセトンが揮発し終るとただちにアセトンを放出し分解しはじめ、表面から白くなってゆき、1 cm立方程度の結晶でも十数時間放置すると内部まで完全に分解してしまう。結晶崩壊後の状態を図5に示す。

図6はヒドロキノーンアセトン分子化合物を大気中、室温で測定したX線回折チャートであるが、測定中に試料が一部分解するため回折強度比は低角度側ほど多少減少している。この図に見られるように回折角  $2\theta$  が  $19.6^\circ$  付近 ( $\{310\}$ 面による回折線)に最大ピークを示すが、この回折角における回折強度の結晶粉砕時からの時間的変化の例が図7である。分子化合物の崩壊によって回折面の状態が大きく変化するので回折強度の変化が分子化合物の量的変化を示すとはいえないが、分子化合物の崩壊を定性的に表わしているものといえる。しかもこの変化は結晶を粉砕するときに付着しているアセトンの量等によっても著しく異なり、測定初期で回折強度がしだいに増加し次に減少する例も見られた。またX線回折の結果、分解して生じた物質は $\alpha$ -ヒドロキノ、の微細な粉末である。

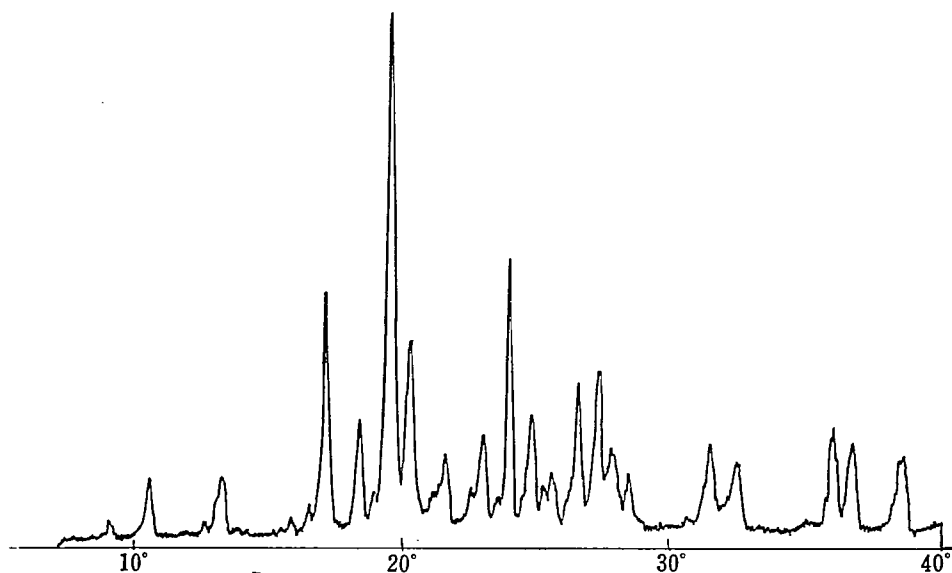


図6. ヒドロキノーンアセトン 結晶のX線回折チャート

25kV, 6mA, target; Cu, filter; Ni, full scale; 2000 c/s, time constant; 1 sec, scanning speed ( $2\theta$ );  $2^\circ/\text{min}$ , divergency;  $1^\circ$ , receiving slit; 0.3 mm

### (3-2) 大気中における重量変化

大気中へのアセトン放出による重量変化から求めた、アセトンとヒドロキノンの重量変化と結晶を粉砕した時からの時間的変化の例を図8に示す。なおアセトンの重量比は次式より求めた。

$$\text{アセトンの重量比} = \frac{m_t - m_\infty}{m_\infty}$$

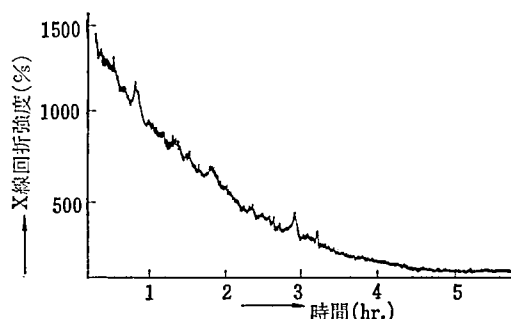


図7. 回折角 ( $2\theta$ )  $19.65^\circ$  における回折強度の変化の例

mt は各時間における重量であり、 $m_{\infty}$  は分解完了後の重量である。この変化は不均一反応であるため結晶粉末の大小、および結晶粉末の集合状態等の結晶表面の状態に大きく左右され、これらの条件を一定にして分解速度を求めることは困難であるが図8に見られる重量比が 0.25 付近まで直線的に変化する点では一致する。したがって初期における分解速度は結晶中のアセトンの量に関係せず一定であり、零次反応と見なせる。このような分解機構は界面反応に通常見られるように、分解の律速段階が結晶表面でのアセトンの拡散過程にあることを示しているものと考えられる。

またこの重量比の時間的変化を結晶粉碎時に補外して得た重量比の平均値から分解前のアセトンとヒドロキノンとの結合比を求めると 0.98 となり、分子化合物中のアセトンとヒドロキノンとは約 1 : 1 で結合していることが確認された。

### (3-3) 解離圧の温度変化

解離圧の測定結果を次表に示す。

温 度 (°C)	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0	40.0
解離圧 (mmHg)	20.6	29.7	43.3	60.7	86.0	117.4

この程度の温度範囲では実事上ヒドロキノンの蒸気圧はアセトンの蒸気圧と比較して無視できるので、温度と解離圧との関係は一般の状態変化における温度と圧力とを関係づける次式が適用しうであろう。

$$\frac{d \ln P}{d (1/T)} = - \frac{\Delta H}{R}$$

ここでPは解離平衡圧であり、 $\Delta H$ は分解に要する熱量である。したがってPの対数を $1/T$ に対してプロットした曲線の接線の勾配から各温度における解離熱、 $\Delta H$ が求められる。図9は測定結果をプロットしたものであるが、 $1/T$ と $\log P$ との関係は直線的に変化している。したがってこの測定温度範囲では $\Delta H$ がほぼ一定であることを示しており、この直線の勾配から  $\Delta H = 12.5 \text{ Kcal/mol}$  という結果が得られた。

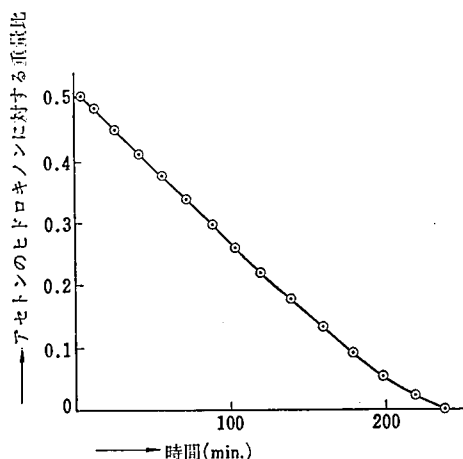


図 8. アセトンとヒドロキノンの重量比の時間的変化の例

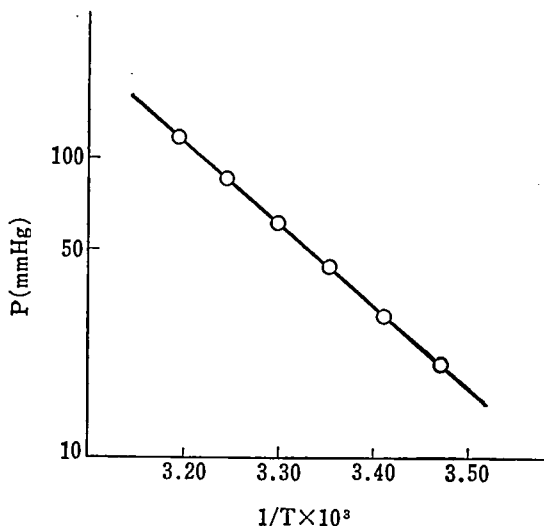


図 9. 解離圧の温度変化

#### 〔4〕 結 論

ヒドロキノン-アセトン分子化合物は大気中で不安定であり、アセトンを放出しながら零次的に分解して  $\alpha$ -ヒドロキノンに変化する。一方、解離圧の測定結果より得られた解離熱 12.5Kcal は、Evans 等が求めたヒドロキノンのクラスレート化合物の生成熱 5.5 ~12.2Kcal より大きい<sup>(4)</sup>。この熱力学安定性の差が立体構造的な原因とともに、アセトンとヒドロキノンとがクラスレート化合物を形成しない要因であろう。現在、アセトン以外にヒドロキノンに関するこの種の分子化合物は見い出されていないが、クラスレート化における guest 分子の選択性を考察する際にこの種の分子化合物の存在についても考慮すべきものとする。

#### 参 考 文 献

- (1) H. M. Powell, J. Chem. Soc., 61 (1948).
- (2) D. E. Palin, H. M. Powell, J. Chem. Soc., 208 (1947), 571, 815 (1948), 298, 300, 468 (1950).
- (3) J. D. Lee, S. C. Wallwork, Acta Cryst., **12**, 210 (1959).
- (4) D. F. Evans, R. E. Richards, J. Chem. Soc., 3295, 3932 (1952), 千原秀昭, 化学増刊, **25**, p. 275, 化学同人 (1996)