

コラム

地球や氷天体にみられる包接化合物の魅力

神戸大学大学院人間発達環境学研究科 & 分子フォトサイエンス研究センター 教授 谷篤史

1. 包接化合物とはどんなもの？

包接(クラスレート)化合物とは、ホスト分子が作る構造の中にゲスト分子が包み込まれた化合物です。天然には、メタンハイドレートやガスハイドレートに代表されるクラスレートハイドレートのほか、千葉石などのシリカクラスレート(クラスラシル)があります。

クラスレートハイドレートは水分子(ホスト)が水素結合することでカゴ構造を作り、そのカゴの中にメタンのような炭化水素などの低分子(ゲスト分子)を包接しています。大陸縁辺部の海底や永久凍土層の地層に天然ガスを包接した天然ガスハイドレート(天然ガスの主成分がメタンであることからメタンハイドレートともいいます)が存在しているほか、二酸化炭素もゲスト分子となることから二酸化炭素の貯蔵媒体としても注目されています。地球外に目を向けると、土星の衛星タイタンのメタンのリザーバーに、あるいは氷天体の内部海の維持にメタンハイドレートが関与していることが議論されています。また、クラスレートハイドレートの仲間に四級アルキルアンモニウム塩やホスホニウム塩などを包接するセミクラスレートハイドレート(イオン性クラスレートハイドレート)があり、分解温度が 0°C 以上で大きな潜熱をもつことから、熱貯蓄材料としても注目されています。

一方、シリカクラスレートはクラスレートハイドレートと同じ骨格構造を二酸化ケイ素(SiO_2)が担っていて、天然に産出する鉱物はメラノフロジャイト、千葉石、房総石と、結晶構造の違いによって異なる名称をもっています。メラノフロジャイトはメタンハイドレートに代表される構造Ⅰ型と同じ構造で、正十二面体(5^{12})と五角形と六角形からなる十四面体($5^{12}6^2$)からできています(図1左)。千葉石は構造Ⅱ型と同じ構造で正十二面体(5^{12})と十六面体($5^{12}6^4$) (図1右)、房総石は構造Ⅲ型と同じ構造で正十二面体(5^{12})に加えて二十面体($5^{12}6^8$)と十二面体($4^35^66^3$)からできています。天然に産出する鉱物にはカゴに

入る大きさの炭化水素などの分子が包接されていますが、一部の鉱物ではゲスト分子が抜けてしまった仮晶となっているものも報告されています。なお、千葉石と房総石の名称は、千葉県房総半島で発見されたことに由来します。

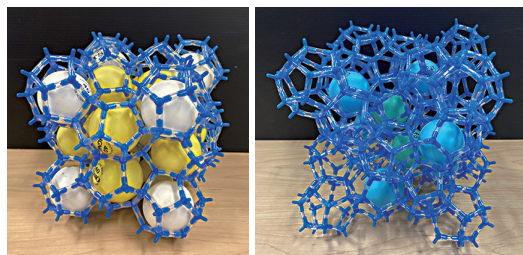


図1 クラスレート化合物の分子模型。(左)構造Ⅰ型(メラノフロジャイト)。(右)構造Ⅱ型(千葉石)。ピンポン玉はゲスト分子の位置を示しています。

2. 天然の包接化合物はいつどうできたのか？

天然に産出するクラスレートハイドレートやシリカクラスレートは堆積物の中に存在していることから、自然放射線(堆積物に含まれる放射性同位元素の ^{40}K やウラン系列、トリウム系列から放射される放射線)を受けていると想定されるため、放射線により欠陥やラジカルが生成していると考えられます。ラジカルが数万年という時間スケールで安定であり、年代とともに蓄積していくのであれば、クラスレート化合物の生成年代をラジカルの量から評価することができるかもしれません。また、どのように生成したのかについても考えることができるかもしれません。

はじめに、メタンハイドレートを対象として研究をすすめました。研究室で合成したメタンハイドレートに 77K で γ 線を照射したところ、メタンから水素原子が一つとれたメチルラジカルが観測されました。メタンハイドレートは大気圧では -80°C で分解してしまうため、メタンハイドレートが安定に存在する高圧力のもとに照射後のメタンハイドレートを維持してラジカルの安定性を評価する実験を行ったところ、高いメタン圧力下であっても(言い

換えると、メタンハイドレートそのものは十分に安定な温度圧力条件であっても、メチルラジカルは200K付近で減少することが明らかとなりました。よって、当初計画していた、ラジカルを用いたメタンハイドレートの生成年代推定は困難であることがわかりました¹⁾。

現在、天然に産出するメラノフロジャイトや千葉石を対象に、生成年代測定の可能性を探る研究をすすめています。ラジカルが自然環境のもとで生成し、そして蓄積している様子が明らかとなっていますが、複数のガスが含まれていることに起因して様々なラジカルが観測されており、また同じラジカルであってもラジカルの熱安定性が産地によって異なるなど課題が残っています²⁾。今後さらに研究を続け、シリカクラスレートの生成年代推定を目指したいと考えています。

3. カゴを飛び越える分子間水素原子引抜反応

メタンよりも大きいプロパンやイソブタンハイドレートについて研究をすすめたところ、 γ 線照射により生成したかごの中のラジカルが、となりのかごの分子から水素原子を引き抜く「分子間水素原子引抜反応」が起こっていることが明らかとなりました。例えば、プロパンハイドレートに γ 線を照射すると、プロパンの両端の炭素についた水素原子がとれてできるノルマルプロピルラジカルと、真ん中の炭素についた水素原子がとれてできるイソプロピルラジカルの二種類が生成しますが、250K付近ではノルマルプロピルラジカルが減少し、それと同時にほぼ同

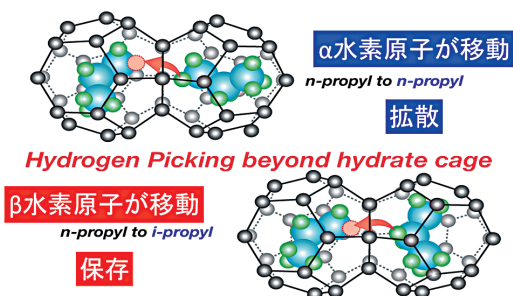


図2 プロパンハイドレートで見られた水素原子引抜反応のイメージ図。ノルマルプロピル(*n*-propyl)ラジカルが隣接するカゴのプロパンの両端の炭素の水素原子をとる場合(上段)はラジカルが拡散するが、プロパンの真ん中の炭素の水素原子をとる場合(下段)はイソプロピル(*i*-propyl)ラジカルが生成して引抜反応が止まると考えられています。

じ量のイソプロピルラジカルが増加する様子が観測されています(図2)。このことから、クラスレート化合物では、これまでゲスト分子はそれぞれ孤立していると考えられてきましたが、となりのカゴに入る分子と相互作用することがわかってきました³⁾。

また、アルキルアミンを包接するシリカクラスレートのきれいな単結晶(図3)が合成できるようになりました。こうした合成シリカクラスレートに生成するラジカルの観測をすすめたところ、シリカクラスレートでもクラスレートハイドレートと同様の水素原子引抜反応が起こることが示唆されました。分子間でのラジカル反応を観察する場としても、クラスレート化合物は魅力的であるとわかりました²⁾。

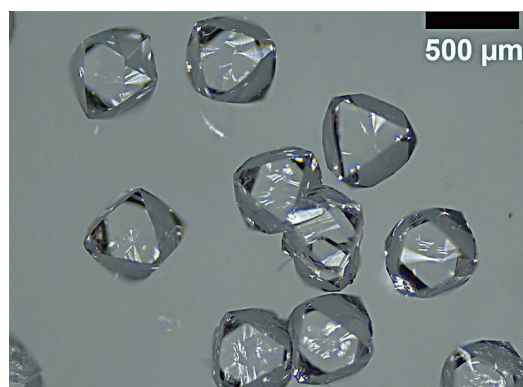


図3 イソプロピルラジカルを包接したシリカクラスレート(合成)。

4. おわりに

分子を包接する化合物「包接化合物」の研究の一端をご紹介させていただきました。メタンハイドレートは日本近海の海底下にも存在していますし、千葉石や房総石は日本の名前の付いた鉱物ということもあり、身近なものとなっただけならうれしく思います。小中学生や高校生と一緒に包接化合物の分子模型を作ってみると、思いのほか作るのが難しいことがわかります。結晶の成長がいかに大変かを知る機会としても、作って眺めて楽しむ機会としても、学校現場で使っていただけるのではないかと思います。分子模型のパーツはインターネットなどで簡単に購入できますので、ぜひ先生方もいかがですか？

参考文献

- 1) 谷篤史(2013)月刊地球 / 号外 .62, 93-98.
- 2) 谷篤史, 磯谷舟佑(2024)日本電子 news .56, 19-23.
- 3) 谷篤史, 大島基(2014)高圧力の科学と技術 .24, 258-264.