

# フロギストン

## 反応幾何学 reaction geometry

固体の関与する化学変化や物理変化においては、反応の開始点は不均一に分布し、反応の進行は幾何学的方向性を示す。固体反応物の結晶表面や結晶内部の欠陥などのエネルギー的に不安定な部分が、最も反応活性の高いサイトとして反応開始点となる場合が多い。反応開始点に固体生成物が形成されると、固体反応物と固体生成物の境界に反応界面が出現する。反応界面は、固体反応物の結晶構造が一部崩壊し、エネルギー的に不安定な状態にあり、反応により自生される反応活性サイトの集合体である。反応界面の進行方向は、固体反応物と固体生成物の幾何学的位置関係に依存し、固体生成物が固体反応物に取り囲まれた状況においては、反応界面の拡張により反応が逐次的に進行していく。一方で、固体反応物の表面が固体生成物層で覆われたような状況では、反応界面は固体反応物の中心に向けて進行するが、この時、反応界面は反応の進行に伴い収縮することになる。反応界面進行の幾何学的次元は、固体反応物の形状や結晶学的な方向特性に依存するとともに、反応物としてあるいは生成物として気体が関与する場合、気体反応物の供給や気体生成物の拡散の方向特性にも依存する。加熱により誘発される変化の場合、反応系に温度傾斜や分布があると考えべきであり、反応界面の進行方向に影響を及ぼす一因となる。(広島大学 古賀 信吉)

## 自生反応条件 self-generated reaction condition

固体の関与する化学変化を熱分析などにより実験的に追跡する場合、既定の反応温度や反応雰囲気などの反応条件を設定する。しかしながら、一旦反応が開始すると反応に伴うエンタルピー変化による局所的な反応温度の偏差が生じ、さらには反応系全体で既定の反応温度条件からの逸脱が見られることになる。吸熱過程の場合、自己冷却効果として、また発熱過程の場合、自己加熱効果として、反応の総括的速度挙動に影響を及ぼす。また、自己冷却効果あるいは自己加熱効果による温度偏差は、反応速度に依存して大きくなる。気体の発生を伴う化学変化では、反応界面での反応雰囲気は、気体生成物の生成速度と拡散速度の相対的な関係により派生する自生の条件となる。同様に、反応物として気体が関与する場合、反応雰囲気から反応界面への気体反応物の移動速度と反応界面における反応物気体の消費速度の相対的な関係が、反応界面における反応雰囲気を決定することとなる。気体の関与する固体反応の速度論

的挙動は、反応により自生した反応界面の反応雰囲気における平衡論的關係を考慮して議論されるべきである。反応界面の移動速度や固体生成物層の性状は、気体の拡散・移動速度に影響を及ぼすため、反応界面における反応雰囲気を決定する要因である。同時に、反応追跡のために設定した測定条件が反応速度を制御することになり、これにより自生反応雰囲気も変化する。(広島大学 古賀 信吉)

## 動力学的モデル関数 kinetic model function

ある一定温度で化学変化の進行を時間の関数として表す場合、反応の進行に伴う反応速度の変化を考慮する必要がある。この反応の進行度の関数が動力学的モデル関数である。均一反応に対する  $n$  次反応式は、反応の進行に伴う反応速度の変化を濃度や圧力の関数として表した典型的な動力学的モデル関数である。固体の関与する化学変化や物理変化においては、その不均一の特徴のため反応の進行度を濃度や圧力変化により表すことができない。このため、反応の全体を 1 とした反応率  $\alpha$  を用いて反応の進行度を総括的に表し、動力学的モデル関数を導出する。このとき、固体の関与する変化の反応幾何学的特徴と反応界面の直線的進行の律速段階を考慮し、物理幾何学的な特徴を動力学的モデル関数に反映する。固体の関与する変化に対する基本的な動力学的モデル関数は、反応界面拡張型の反応に対する核形成-成長型モデル (Avrami-Erofeev model:  $A_m$ ) や反応界面収縮型の反応に対する界面律速型モデル (Phase boundary controlled model:  $R_n$ ) および拡散律速型モデル (Diffusion controlled model:  $D_n$ ) などを微分型  $f(\alpha)$  および積分型  $g(\alpha)$  関数として数学的に定式化したものである。動力学的モデル関数における指数は、核形成-成長型モデルにおいては、核形成の速度挙動と反応界面拡張の幾何学的次元を反映し、界面律速型モデルならびに拡散律速型モデルにおいては、反応界面収縮の幾何学的次元を反映する。(広島大学 古賀 信吉)

## $\pi$ -d 系分子性導体 $\pi$ -d molecular conductor

分子性導体の多くはドナー性またはアクセプター性の有機分子とそのカウンターイオンから構成される電荷移動錯体であり、電子物性は主に有機分子に存在する  $\pi$  電子が担っている。 $\pi$ -d 系分子性導体は有機分子またはカウンターイオン骨格の中に開殻  $d$  電子をもつ遷移金属イオンを導入した物質群である。これらの物質では伝導電子と局在スピンの共存状態や  $\pi$  電子と  $d$  電子の混成状態など  $\pi$  電子のみの系では得られない電子状態が実現する。代表的な  $\pi$ -d 系

物質は有機ドナー分子である BETS(bis(ethylenedithio)-tetraselenafulvalene)と高スピン状態の 3d 電子を持つ  $\text{FeX}_4^-$  から構成される  $\kappa$ -,  $\lambda$ - $\text{BETS}_2\text{FeX}_4$  塩であり、低温において磁気秩序と超伝導の共存した状態や磁場誘起超伝導状態が実現する。  
(東京大学 福岡 脩平)

調和融点を持たない。前者の例としては、benzophenone-diphenylamine, vanillin-p-anisidine など多くが知られている一方、後者の例としては、phenobarbitone-urea, paracetamol-phenazone などがあるが、その報告数は前者と比べて多くない。  
(アステラス製薬 山下 博之)

### 磁性超伝導体 magnetic superconductor

超伝導状態を示す伝導電子と局在スピンによる磁性が同一物質の中で共存・競合した物質。無機物質では  $\text{RERh}_4\text{B}_4$  (RE = Nb, Sm) や Chevrel 化合物  $\text{REMo}_6\text{S}_8$  (RE = Gd, Tb, Dy, Er), ウラン系化合物, 有機物質では  $\text{BETS}_2\text{FeX}_4$  (X = Cl, Br) などが知られている。

一般的に超伝導と磁性は相反する性質であるが、これらの物質では、低温において磁気秩序と超伝導の共存状態が実現し得る。この共存状態においては、内部磁場の補償や周期的な変調が超伝導にも一定の制約や特異性を与え、従来とは異なる超伝導状態、磁気状態を示すことが実験、理論から指摘されている。また、局在スピンと伝導電子がカップルすることによる磁場誘起超伝導状態のような磁性超伝導体特有の現象も報告されている。(東京大学 福岡 脩平)

### 共結晶 cocrystal

成分 A と B が非イオン性の結合(水素結合など)で相互作用し、化学量論的に結晶化した固体のことである。医薬業界においては、原薬と Coformer (もしくは Cocrystal Former) の組み合わせの結晶のことを指す。塩と同様、原薬の溶解性や吸湿性を改善することが可能であり、近年、新たな開発形態として注目されている。

(アステラス製薬 山下 博之)

### 調和融点型と非調和融点型 congruent melting system and Incongruent melting system

二成分の共結晶を考えた時、調和融点を持つタイプを調和融点型、調和融点を持たないタイプを非調和融点型という。一般に、二成分の相互作用によりできる共結晶が安定である場合は調和融点を持つ。一方、そうでない場合、つまり、共結晶が不安定である場合は、その共結晶の融点以下で分解し、共結晶と同一組成の液相との共存が存在せず、

### 包接体 inclusion compound

クラスレート化合物 (clathrate compound) とも呼ばれる。分子錯体の一種で、一方の化学種(ホスト物質)が 0~3 次元のナノ空間(キャビティ)をつくり、その空間の大きさに合う分子(ゲスト物質)包接することによって生じる。ゲスト脱着後もホスト物質の持つナノ空間構造が維持される物質もあり、そのような場合には気相、液相から別なゲスト分子を包接させることもできる。

ホスト, ゲストが共に有機物である有機包接体の場合は、ホスト-ゲスト間のファンデルワールス相互作用により、構造が維持される。また、ホスト物質の基本骨格が金属と有機配位子の周期的結合体として構成される場合、これを配位高分子 (coordination polymer) または MOF (Metal-Organic Framework) と呼ぶ。これらがつくるナノ空間にゲスト分子が包接された場合も、包接体とみなす場合がある。

(日本大学 小林 広和)

### NN ラジカル NN radicals

ニトロニルニトロキシド (nitronyl nitroxide または 4,4,5,5-tetramethylimidazole-1-oxyl-3-oxide) ラジカル の略称。安定有機ラジカル の一種であり、炭素原子 ( $\alpha$  炭素) を挟んで二つのニトロキシド (N-O) 基をもつ五員環の骨格構造を有する。NN ラジカル の希釈溶液の ESR スペクトルを測定すると、二つの等価な  $^{14}\text{N}$  核 ( $I = 1$ ;  $I$  は核スピン量子数) の超微細結合により、1:2:3:2:1 の五重線が観測される。また、不対電子は二つの N-O 基上にほぼ均等なスピン密度をもつ。 $\alpha$  炭素に置換フェニル基が結合した置換フェニル NN ラジカル が有名であり、様々なタイプのものが合成されている。特に 4-nitrophenyl NN ラジカル ( $p$ -NPNN) は、世界で最初に発見された有機強磁性相をもつことで有名である。NN ラジカル 結晶は有機磁性体として理論、応用の両面から注目されている。また、NN ラジカル 分子は、高スピンの金属錯体を合成する際に配位子として用いられることも多い。  
(日本大学 小林 広和)