

Karpatite (C₂₄H₁₂: coronene) の結晶構造解析：ヒュッケル則からみた PAH 鉱物の共生関係

Crystal structure of karpatite (C₂₄H₁₂: coronene): application of Huckel rule to the paragenesis of PAH minerals.

越後 拓也[1]; 木股 三善[2]; 興野 純[3]

Takuya Echigo[1]; Mitsuyoshi Kimata[2]; Atsushi Kyono[3]

[1] 筑波大・理工・地球科学; [2] 筑波大・地球; [3] 筑波大院・生命環境・地球進化

[1] Geosci., Labo. Entrepren., Univ. of Tsukuba; [2] Institute of Geoscience, University of Tsukuba; [3] Earth Evolution Sciences, Univ. of Tsukuba

http://www.geo.tsukuba.ac.jp/Mineralogy_Web/Kimata_Labo/index.html

[はじめに]

Karpatite と idrialite は共生関係にある有機鉱物であり、Piotrovskii et al. (1955)によって最初に記載された。続いて Strunz and Contag (1965)によって idrialite の構造式(C₂₂H₁₄: picen)、格子定数が決定され、Frank-Kamenetskii et al. (1967)が、karpatite の構造式 (C₂₄H₁₂: coronene)、格子定数、空間群を決定した。しかしそれ以後、結晶構造解析はともに行われておらず、共生関係の結晶化学的な考察もなされていない。

過去の研究から、これらの鉱物は多環式芳香性炭化水素 (PAH) の結晶であることが明らかになっている (Strunz and Contag, 1965; Frank-Kamenetskii et al., 1967)。PAH は、炭素質コンドライト中 (Pering and Ponnampuruma, 1971) や、惑星間塵中 (Clemett et al. 1993)、地球表層 (Blumer, 1976)などに多くの種類が分布していることが分かっている。しかし、鉱物として安定な共生関係にあるものは極めて少ない (Gaines et al., 1997)。

そこで今回、PAH 鉱物の共生関係を結晶化学的な観点から考察することを研究目的に設定し、karpatite の結晶構造解析を行った。

[実験と結果]

Karpatite は Picacho Peak Area 産 (San Benito County, California)の天然試料を使用した。X線回折強度の測定に適した単結晶を選び、イメージングプレート単結晶 X線回折装置 (Rigaku R-AXIS RAPID)によって回折強度を測定した。SIR-92 program を用いて結晶構造を決定し、CRYSTALS program を用いて原子座標の精密化を行った。測定の結果、karpatite は斜方晶系、空間群 P21/c, a = 10.06(1) Ang., b = 4.694(5) Ang., c = 16.08(3) Ang., beta = 69.19(5) deg., V = 980.9(4) cubic Ang., Z = 2 であった。その結晶構造は、7つのベンゼン環を円盤状に結合した coronene 分子 (C₂₄H₁₂) がファンデルワールス力によって結合された分子結晶であることが明らかになった。

[考察と結論]

coronene 分子間結合がファンデルワールス結合であることから、karpatite の結晶化学的特性は分子そのものの性質に起因すると考えられる。すなわち coronene 分子の特徴である、ヒュッケル則を満たす、高い芳香族性を持つ構造が karpatite の結晶化学的特性に大きく影響していると考えられる。ヒュッケル則とは、平面環状にひとつながりになった電子数が 4n+2 個で表される場合、分子は共鳴により安定化するという法則である (Huckel, 1931)。共生鉱物である idrialite を構成する picen 分子(C₂₂H₁₄)の電子数も coronene 分子と同じくヒュッケル則を満たし、かつ高い芳香族性を発揮する構造を持つ。これに対して、picen の構造異性体である pentacen では、ひとつおきに二重結合が 3 つ入った環を形成できないため、全ての環をベンゼン共役系とすることが出来ない。すなわち芳香族性が低いため、coronene や picen と共生しないと考えられる。

以上のように、PAH 鉱物の共生関係や安定性は、ヒュッケル則及び芳香族性の概念を適用することによって、うまく説明出来ることが判明した。