非晶質固体の熱力学的研究

Calorimetric study of non-crystalline solids

菅 宏 (Hiroshi Suga)*

要 旨

ガラス状態は液体中の分子の乱れが急冷によって凍結された状態で、非晶質固体の代表である。液体の急冷以外にも非晶質固体を得る方法があるが、我々は蒸気凝結法、あるいは化学的手段で作られた多くの非晶質固体に対して始めてガラス転移現象の存在を発見し、それらがガラス状態にあることを確認した。分子の乱れは柔粘性結晶や液晶などの中間相にも見出されるが、我々はこのような乱れを含んだ相を急冷した状態に対してもガラス転移現象や残余エントロピーの存在を実験的に見出し、これらの状態が結晶としての側面と液体の乱れの一部が凍結したガラス状態としての側面を兼ね備えた新しい集合状態であるとの認識に到達した。さらに六方晶氷や一酸化炭素のような安定結晶ですら、分子配向の凍結に付随してガラス転移現象を示し、ガラス状態となることを確認した。このような広範な実験的証拠に基づき、ガラス状態を液体に付随した状態としてではなく、凍結された乱れをもつ系として広く捉えられるべきことを強調したい。

1. は じ め に

黒曜岩に代表される天然ガラスの発見、シリカを主体とした人造ガラスの製造は数千年来の歴史をもっているにかかわらず、ガラス化過程 (Vitrification process) の現象論的解明¹⁾が行われ始めたのは20世紀に入ってからである。ガラス状態に関する最初の熱力学的概念は Lewis と Gibson によるもので、ガラスが Nernst の熱定理に従わぬであろうことを1920年に予測している。その後、Simon によるグリセリンの熱容量測定によって、そのガラス状態が残余エントロピーをもつこと、また Oblad と Newfon の実験によってガラス転移が時間を含んだ一種の緩和現象であることが確かめられた。

Tammannによる低分子物質のガラス化の成功は純物質に対するガラス転移現象の観測を可能にし、測定対象を従来の三次元網の目構造のものから分子性液体やイオン

* 大阪大学理学部化学教室

性単純液体にまで広範囲に広げうることになった。かくして無機化合物を主体とした材料としてのガラスではなく、物質の集合状態の一形態としてのガラス状態 (glassy state, または vitreous state) の認識に到達するようになった。今日では、適当な方法で結晶化を避けることができれば、どんな液体でもガラス状態にすることが可能と考えられ、すでに計算機実験では剛体球分子のガラス状態²⁾を観測することに成功している。

Bernal の表現を借りると液体には無数の構造がある。結晶とは異なり、ある分子のまわりをとり囲む分子の平均配位数は温度によって変るし、分子間平均距離も結晶以上に変化する。まわりの分子そのものも、熱運動によって絶えず入れ代る。液体の温度を瞬間的に変えると、構造緩和をおこして新しい温度に対応する平衡構造をとろうとする。この変化に要する緩和時間は非常に早いので、超音波のような“早い観測手段”を用いないと観測できない。 dT だけ瞬間的に温度を下げ、 dt 時間だけ観測をつづけるという過程を繰返すことにする。凝固点以下の温度になっても、依然として緩和時間は短かく、すぐに新しい温度に対する平衡性質を示す。凝固点以下では、結晶の方が当然ギブズエネルギーが低いわけであるが、三次元周期性の長距離秩序を獲得する過程、すなわちエントロピーの減少する過程は確率論的に起こりにくく、従って液体の状態を持続する。しかし、過冷却液体としての平衡構造には直ぐに到達する。これが Ostwald の云う準安定平衡の状態である。

さて、温度ジャンプの実験を更につづけて低温になると構造緩和時間が次第に長くなり、遂には構造変化が観測時間の間には起こり得なくなつて、ある温度での平衡構造が凍結する状況が発生する。この凍結に伴って系の体積 V やエンタルピー H などの性質にも変化が見られよう。もし、観測時間 dt を長くして測定を繰返せば、この変化の起こる温度はより低温側に移るものと期待される。第1図は2つの異なる冷却速度 $\phi = -dT/dt$ で冷却した際の液体の体積 V 、またはエンタルピー H の変化を模式的に示したものである。この折れまがりは、ある温度域にわたって起こるが、そこから離れた直線部分を補外して得られる交点の温度を操作論的にガラス転移点 T_g と呼んでいる。これは熱力学的に準安定平衡状態 (過冷却液体) と凍結非平衡状態 (ガラス状態) との境界を示す温度である。当然、冷却速度を遅くすれば、それに伴って T_g も低くなるが、冷却速度を1桁変えても通常は $1 \sim 2$ K の変化に過ぎない。文献には緩和時間が $10^2 \sim 10^3$ 秒程度になる温度として与えられている。観測の時間スケールによって左右される温度であるから、融点や沸点のような平衡論的意味をもち得ないのは明らかである。

ガラス状態にある試料を例えば図の T_1 という温度に保持すると、ゆっくり緩和をおこして平衡値まで減少する。逆にこの平衡液体を瞬間的に温度 T_2 に加熱してその温度に保持すると、新しい平衡値まで増加する。この過程は共に一方向きに自然に起

第1図 体積 V , またはエンタルピー H のガラス転移点 T_g 付近での緩和現象。点線は平衡値を辿ったもので、無限少の速度で冷却された試料に対応する。

こるもので、典型的な不可逆過程である。体積を観測対象として、その緩和速度を測ることにより緩和時間を実験的に決定しうる。これが体積緩和である。同様にしてエンタルピー緩和を追跡して緩和時間を求めることができよう。エンタルピー緩和の実験を断熱条件下で行うと、エンタルピー H の減少は系の自発的温度上昇を意味し、逆に H の増加は温度降下として観測される。エンタルピー変化は系の熱容量 C_p と $\Delta H = C_p \cdot \Delta T$ の関係で結ばれるから、 H の緩和の早さが平衡値からのずれ $H - H_e$ に比例するという線形法則を仮定すれば、次の関係式が導かれる。

$$dH/dt = C_p \cdot dT/dt = (H - H_e)/\tau$$

従って、断熱条件下での系の温度変化の速さを観測することにより、その系が平衡状態にあるか、非平衡状態にあるかの識別ができ、同時に緩和時間 τ が実験的に求められることになる。 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ K}$ の温度分解能は比較的容易に達成されるので、断熱カロリメータを用いた熱測定は凍結現象の検出に適した方法である。

2. 非晶質固体のガラス転移現象

ガラスは非晶質固体の代表である。しかし、液体の急冷以外にも非晶質固体を得る方法が幾つかある。例えば、蒸気を急激に冷たい壁に蒸着することによって非晶質固体が得られることは古くから知られている。あるいは、中性子照射や衝撃波処理などの物理的手段、電気分解や加水分解のような化学的手段も有効である。このような、いわば非正統的手段で作られた非晶質固体が、果して“ガラス”と呼べるかどうか疑問が生じるのは当然である。筆者に与えられた題目は非晶質固体の熱的研究であるから、この辺の事情の説明を避けて通るわけにはいかない。もともと非晶質固体という言葉は、固体の構造論的立場に基いた定義である。他方、ガラス、もしくはガラス状態は、液体の構造自由度が凍結した非平衡という熱力学的観点に立った認識である。範疇の異なる分類であるにもかかわらず、両者を意識的に区別することなく多くの文献に混用されてきた。ガラス転移現象の観測がガラス状態の熱力学的性格づけに重要な決め手の1つであるから、非正統的非晶質固体の熱測定を行なってガラス転移現象を見出しうるかどうかということが、上記疑問の解答となる筈であるが、驚くほどこの種の実験例はない。

第2図は蒸気凝結法³⁾で作られた非晶質メタノールの熱容量曲線である。約 80 K の低温に保たれた試料容器に、ステンレス製毛細管を通してメタノール蒸気が送り込まれる。大きな凝縮熱のため、凝縮速度が速すぎると試料の表面温度が上がって結晶化を起こす危険があるので、凝縮速度の制御はこの種の実験で極めて重要になる。非晶質固体の熱伝導率は小さいので、凝縮試料の厚みが増すほど凝縮速度を遅くする必要がある。通常は 20~30 時間をかけて 1~2 g の非晶質固体が得られるほどの速度で実験が行われた。このような非晶質メタノールの熱測定を行うと、103 K にガラス転移現象を示し、その直上で急激な発熱を伴って結晶性メタノールに変化するのが観測される。熱容量が決まるとエントロピーの算出が可能となるので、結晶→液体→過冷却液体→非晶質固体のループ計算を行うと、非晶質メタノールが $7.07 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ の残余エントロピーをもつことが明らかとなった。すなわち、このような非正統的手段で作られた非晶質固体もガラス状態にあることが実験的に確かめられたわけである。

同様に、室温の壁に水蒸気を凝結して作られた非晶質氷⁴⁾について、始めてガラス転移現象の存在を確認することができた。Pryde と Jones による丹念な実験にもかかわらず、ガラス転移現象の観測が不成功に終わったことから、非晶質氷の熱力学的性格づけには長い論争の歴史があったが、それに一応の終止符をうつことができた。また、急激な沈澱反応によって得られた非晶質の As_2S_3 , Sb_2S_3 , 結晶性酢酸マグネシウム四水和物の脱水によって作られた非晶性酢酸マグネシウム無水物が、いずれもガラス転移を示すことを観測しえた。とくに As_2S_3 については、液体急冷法で得

第2図 非晶質メタノールの熱容量曲線とガラス転移

られたものと同じ T_g を示すことが確認された。ただし、 T_g が同じであるというだけでは、液体急冷法と他の非正統的手段で作られた非晶質固体が同じ“構造”か、どうかということとは結論できない。例えば水蒸気の凝結でも、壁の温度が 4 K と 77 K の場合では明らかに異なった動径分布曲線が得られており、短距離秩序の面で異なった非晶質固体が得られていることを示す。水蒸気の温度や密度、凝縮面の温度や材質、凝縮速度など、その作成条件によってさまざまな“構造”をもった非晶質固体が得られるものと期待される。しかし、結晶体に対する X 線回折のような決定的な解析手段は非晶体に対しては開発されておらず、現在の動径分布関数を用いた方法では、その“構造”の差を定量的に論ずることは困難である。

3. 中間相のガラス状態

純粋物質は低温では結晶として存在するのがギブズエネルギーの最も低い安定状態である。これに対して、液体の急冷や蒸気の凝結などによって液体中の分子の乱れが凍結されたのがガラス状態である。この場合、分子の乱れには2つの側面が考えられる。分子配向と分子配列である。熱力学第三法則を満足する零ケルビンでの結晶では、両側面にわたって一義的に定まった秩序状態を形成する。ところで、ある種の結晶を加熱すると、融点に達して液体となる以前に、相転移を起こして中間相に移るものがある。この中間相は大別して柔粘性結晶と液晶に分けられ、共に結晶と液体の両性質を兼備した集合状態であるので、その名前が与えられている。

柔粘性結晶はラウエ斑点を与え、明確な融点を示すという点で結晶の定義を満足するが、分子配向が極度に乱れて液体の特性としての等方性を付与する。いわば分子配列に関しては結晶、分子配向に関しては液体ということができよう。この種の結晶は分子自身の対称性が悪くても、その配向の乱れによる時間的、空間的な平均対称性の増大のため、大抵は面心立方格子、または体心立方格子を形成する。この例の1つとしてのシクロヘキサノール結晶の熱容量曲線²⁾を第3図に示した。高温結晶I（柔粘性結晶）を徐冷すると、相転移を起こして秩序結晶IIに移るが、結晶Iを急冷すると

第3図 シクロヘキサノール結晶の熱容量曲線とガラス転移

丁度、液体の急冷試料と同じように、ガラス転移特有の熱的振舞いを示すのである。熱容量は 150 K 付近でジャンプを示すと共に、自発的溫度上昇および溫度降下が観測され、ループ計算の結果は結晶 I が $4.72 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ の残余エントロピーをもつことを示した。ガラス状態に関する有名な Kauzmann の総説¹⁾で、液体という言葉に柔軟粘性結晶で置き換えても議論がそのままつながるのである。我々は、これが液体の乱れの一側面、すなわち分子配向の乱れが凍結された新しい集合状態と考え、これに

第4図 シクロヘキサノールの3つの結晶相I, II, IIIのギブズエネルギー曲線

“ガラス性結晶”の命名を与えたのである。シクロヘキサノールにはこれ以外に結晶相Ⅲが存在するが、この3つの結晶相のギブズエネルギー曲線を第4図に示した。結晶相Ⅱ、Ⅲは共に秩序結晶であるが、Ⅱの方が安定である。結晶Ⅰは150 K で凍結を起こすので、エンタルピー H やエントロピー S は温度、圧力だけの関数ではなく、従って状態関数とはなり得ない。ここに示したものは、毎分1 K の速さで冷却した結晶の“状態関数”である。このように、150 K 以下の結晶Ⅰは結晶としての側面と配向無秩序の凍結したガラス状態の側面の、常識では相反する2つの概念を結びつけねばならない混成集合状態を形成するのである。

これと対照的なのが、液晶を急冷して得られるガラス性液晶である。分子配向の面では結晶の特性としての異方性、分子配列の面では液体の特性としての無秩序の凍結が結びついた混成集合状態である。このような実例の数多くの観測によって、これまで液体特有の現象と考えられていたガラス転移現象が、なんらかの分子の乱れの凍結に付随して起こる、非常に広範な“転移”の一つに過ぎないと言うことができよう。

第5図は、やはり柔粘性結晶の一つとしての1,2-ジフルオロ, 1,1,2,2-テトラクロルエタン $\text{CFCl}_2\text{-CFCl}_2$ 結晶の熱容量曲線⁶⁾を示したものである。この高温相(体心立方格子)から低温秩序結晶への相転移は170 K で起こるが、その速度は極めて遅く、100~150 K の温度域に50日間保持しても、その2~3%が低温相に移るに過ぎない。過冷却高温相は、90 K 付近で大きな熱容量ジャンプを伴ってガラス性結晶となるが、それ以外にも60 K と130 K に小さなガラス転移現象が観測される。そこでは僅かな熱容量ジャンプが起こり、また自発的温度上昇と温度降下が相次いで観測されるからである。合成高分子化合物では T_g 以下の温度で、誘電的ないしは力学的分散現象がしばしば見出され、 β 緩和⁷⁾または β 分散と呼んでガラス転移現象(α 緩和、または α 分散)と区別しているが、60 K での緩和的熱異常は β 緩和に対応するものと考えられる。 β 緩和は高分子鎖の局所的運動の凍結に付随するものと考えられていたが、分子内運動自由度をもたない低分子化合物にも広く見出されるようになり、また今回の実験によって非晶質固体のみならず、結晶に対しても観測されたことから、これまでのモデルは再検討を迫られることになった。 β 分散の基因は今後に残された興味ある課題と言えよう。

さて、90 K でのガラス転移が分子配向の凍結に基づくものとすれば、130 K での緩和をになう運動モードとしては分子内回転の自由度が残されているにすぎない。実際、124.6 K でのエンタルピー緩和速度を実験的に決定し、上のモデルに従って分子内回転の束縛ポテンシャルを算出すると 39.8 kJ mol^{-1} となり、NMR その他の方法で得られた値 $(39 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ と一致する。また、熱容量ジャンプの値から計算した回転異性体のエネルギー差 $(790 \pm 60) \text{ J mol}^{-1}$ は赤外、ラマンその他の方法で決められた値とよく一致する。このモデルはまた、秩序結晶相への転移速度が何故遅いかに

第5図 $\text{CFCl}_2\text{-CFCl}_2$ 結晶のガラス転移と相転移

についても説明を与える。すなわち、第三法則に従う秩序結晶に移るためには、分子は分子内回転によって一義的な分子配座の状態に移りながら、なおかつ分子配向の揃った状態に変化しなければならない。分子間のパッキングを考えると、トランス型配座が最も安定であろう。しかし、相転移点 170 K の直下ですら分子内回転の速度が遅いため、これが秩序相への転移速度を支配すると考えると理解されるのである。

このようなガラス転移の多重性は、同一物質の異なる集合状態に対しても期待され

る。実際、エチルアルコールに対しては液体の急冷状態、および乱れた高温結晶相の急冷状態のそれぞれの集合状態に対して、別々のガラス転移現象が観測された。また、シクロヘキセンについては3種類の集合状態に対して観測された。

4. 安定結晶におけるガラス転移

ガラス転移を示す物質は非平衡状態にあるから、いずれも残余エントロピーをもち、平衡を条件とする第三法則に従わない。前節にのべた準安定相（過冷却液体も含めて）のガラス状態以外に、安定結晶の中にも第三法則に従わない例が幾つかある。代表的な例が氷や一酸化炭素で、どの熱力学教科書にも引用されている。これらの結晶では、例えばCOでは分子の頭と尻尾の配向に関する動的乱れがあり、低温になるに従ってその反転速度が遅くなるので、秩序状態への相転移温度に到達する以前に凍結し、残余エントロピーを生むという説明が与えられている。これもスケールの小さい乱れが凍結したということで、ガラス性結晶の一種と考えられるが、そのガラス転移現象が見出されたという報告はない。我々は、残余エントロピーの存在とガラス転移現象の存在は密接に結びつくと考えから、その熱容量を再測定⁹⁾した結果、実際に小さな熱異常を伴うガラス転移現象が18 K付近に存在することを確認した。第6図の上は熱容量曲線（タテ軸は C_p/T^3 ）で、下は温度ドリフトすなわち、断熱条件下での自発的溫度変化速度一を示している。断熱条件下では、溫度一定が熱平衡条件であるから、溫度ドリフトの存在はエンタルピー緩和が起こっていることの直接的証拠である。過去に何人もの研究者がこの結晶の熱容量を測定しているが、この熱異常があまり小さいため見逃がしていたものと思われる。

氷結晶に対しても同様な熱異常が観測⁹⁾された。氷の残余エントロピーについては Giauque と Pauling の論争があったが、中性子回折の結果から Pauling の半水素統計モデルが一般に受入れられている。すなわち、酸素原子はウルツ鉱型規則配列をとっているが、水素原子に対しては氷条件に従って結晶全体でとりうる配置の数を数えると $kN \ln(3/2)$ となり、残余エントロピーとはほぼ等しくなる。氷条件というのは(1)各酸素原子は4つの水素結合によって他の酸素原子により正四面体的に囲まれている、(2)各水素結合上で水素原子は2つの安定位置をとる、(3)1つの酸素原子には2つの水素原子が附随して中性分子種として存在する、という条件である。氷点下での誘電率が大きいことを考えると、この乱れは動的状態にある。溫度を下げていくと、いずれは仮想的転移点に到達して水素原子の秩序構造をとる筈であるが、それに到達する以前に水素原子の再配列に要する緩和時間が長くなり、ある溫度で凍結すると考えられる。この溫度はほぼ 100 K (D_2O 氷では 120 K) で観測された。第7図は氷結晶を 100 K 前後のある溫度に冷却し、そこで断熱条件を実現して観測した溫度ドリフトを長時間にわたって追跡したものである。1. で述べた方法に従ってこの速度を解析す

第6図 CO 結晶の熱容量曲線（上）と温度ドリフト速度（下）

△は急冷試料，⊙は16 K で9時間アニールした試料

○は15 K で39時間アニールした試料

ると、緩和時間が 104.5 K で 1.76 時間，97.4 K で 13.6 時間，89.4 K で 145 時間と、低温になるにつれて指数関数的に増大する。簡単なモデルに従って氷の仮想的転移温度は 60 K と算出されているので、上のデータを単純に補外すると、氷の完全秩序結晶が実現するためには地質学的スケールの時間が必要となろう。

安定結晶における凍結緩和現象は、CO のような分子性結晶、氷や $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

第7図 六方晶氷のエンタルピー緩和と緩和時間

結晶¹⁰⁾, H_3BO_3 ¹¹⁾, ピナコール・2水和物¹²⁾のような水素結合性結晶, 以外に TiNO_2 ¹³⁾のようなイオン性結晶でも観測され, 非常にポピュラーな現象であることが明らかとなった。 TiNO_2 結晶は V 字型の NO_2^- イオンを構成要素とするにかかわらず,

第8図 TiNO_2 低温結晶相における誘電緩和とエンタルピー緩和から決定された緩和時間

室温で CsCl 型構造をとり、 NO_2^- イオンの配向に乱れがあることを示している。実際この結晶の温度を下げると、282.4 K で大きなエントロピー変化を伴って秩序相に移ったかに見えるのである。しかし、この秩序相で誘電率を測定すると、100~140 K にわたってかなり大きな誘電分散が観測され、依然として配向の乱れが残っていることを示す。誘電緩和時間を 10^3 秒に補外した温度、約 60 K では、これに呼応して小さな緩和的熱異常が観測された。 10^3 秒は丁度、熱容量測定的时间スケールである。エンタルピー緩和の速さを解析して求めた緩和時間、および高温での誘電緩和時間を温度の逆数に対して第8図に示した。この活性化プロットが広い温度域にわたって直線を与えることは、同じ運動を2つの方法で観測したことに対応し、断熱型カロリメータが超低周波スペクトロメータとしての機能をも持っていることを示すものである。

5. おわりに

以上の実例で見られたように、熱測定技術が向上し、また時間をかけた丹念な実験を行うことにより、従来見過ごされていた熱異常が準安定液体は勿論、準安定結晶、

さらには安定結晶においてすらその低温域で見出されるようになったのである。凍結される乱れの種類に応じて大きいか、小さいかの差こそあれ、残余エントロピーの存在、緩和的熱異常を伴うガラス転移現象の存在が共通に観測される。従って、これまで液体特有の現象として捉えられてきたガラス転移が、実は固体状態に広く存在する“転移”の一種に過ぎないことが結論されよう。“非晶質”たると“結晶質”たるを問わず、低温になって分子運動の緩和時間が長くなれば、その凍結は実験的に避けられないものであって、これまで静的側面のみを強調しすぎた多くの統計理論に、動的側面を考慮する必要性のあることを強く示唆するものである。

これまで固体物理と言えば、事実上結晶物理の世界を指していたわけである。結晶の性質の多くは三次元周期性という結晶対称と密接なつながりがあるから、これを部分的ないしは全部を欠いた非晶質固体には、結晶に見られない新しい性質の出現が期待され、実際にもこの線に沿った研究が数多く報告されるようになった。かくして材料科学、物性の両面にわたって、固体物理はこれまでの結晶物理から非晶体物理へと大きな転換を遂げようとしている。

最後に、岩井総研討論会に参加させて頂き、有意義な日を過ごせたことを厚く感謝致します。また、本稿をまとめるに当り、色々とアドバイスを、ディスカッションを頂いた関 集三先生、並びに研究室の若い方々に心より御礼申し上げます。

文 献

- 1) ガラス状態、またはガラス転移に関する総説として次のものが挙げられよう。
Tammann, G. “Der Glaszustand”, Leopold Voss, Leipzig, 1933; Kauzmann, W. Chem. Rev., **43**, 219 (1948); Davies, R. O. and Jones, G. O. Adv. in Phys., **2**, 370 (1953); Mackenzie, J. D. ed. “Modern Aspects of the Vitreous State”, Butterworth, 1960; Rawson, H. “Inorganic Glass-Forming Systems” Academic Press, 1967; Suga, H. and Seki, S.: J. Non-Cryst. Solids, **16**, 171 (1974).
- 2) Gordon, J. M., Gibbs, J. H. and Fleming, P. D.: J. Chem. Phys., **65**, 2771 (1976).
- 3) Sugisaki, M., Suga, H. and Seki, S.: Bull. Chem. Soc. Jpn., **41**, 2586 (1968).
- 4) Sugisaki, M., Suga, H. and Seki, S.: Bull. Chem. Soc. Jpn., **41**, 2591 (1968).
- 5) Adachi, K., Suga, H. and Seki, S.: Bull. Chem. Soc. Jpn., **41**, 1073 (1968).
- 6) Kishimoto, K., Suga, H. and Seki, S.: Bull. Chem. Soc. Jpn., **51**, 1691 (1978).
- 7) Johari, G. P. and Goldstein, M.: J. Chem. Phys., **53**, 2372 (1970); **55**, 4245 (1971).
- 8) Atake, T., Suga, H. and Chihara, H.: Chem. Lett., 567 (1971).

- 9) Haida, O., Matsuo, T., Suga, H. and Seki, S.: J. Chem. Thermodyn., **6**, 815 (1974).
- 10) Matsuo, T., Oguni, M., Suga, H., Seki, S. and Nagle, J. F.: Bull. Chem. Soc. Jpn., **47**, 57 (1974).
- 11) Oguni, M., Matsuo, T., Suga, H. and Seki, S.: Bull. Chem. Soc. Jpn., **50**, 825 (1977).
- 12) Oguni, M., Matsuo, T., Suga, H. and Seki, S.: to be published in Bull. Chem. Soc. Jpn.
- 13) Moriya, K., Matsuo, T., Suga, H. and Seki, S.: Chem. Lett., 1427 (1977).
(1979年12月1日受理)