

四臭化炭素チオ尿素包接化合物の性質

2種の分子がその個性を保ったまま結晶性化合物を作ることがあります。それらは一般に分子間化合物と呼ばれます。様々な分子間化合物のうち、一方の分子どうしが結合して結晶の枠組みを作り、他方の分子がその枠組み中の空洞に取り込まれて出来上がるものを包接化合物といいます。枠組みを作る分子はホスト、取り込まれる分子はゲストです。「空洞に取り込まれる」という代わりに、「空洞を占拠する」ということもあります。擬人的区別は重要ではありません。包接化合物はこのレポートでも幾度か取り上げてきました。アルゴン包接水和物、ハイドロキノン塩化水素包接化合物、シクロデキストリンやスクエア酸の包接化合物、チオ尿素包接化合物などです。ホストとゲストの間にこれといった明らかな化学結合は無いのですが、それでも化合物を作るからにはホストとゲストが別々に存在するより一緒になった方が安定であることを保証する相互作用があるにちがいません。この相互作用をホスト・ゲスト相互作用といいます。ホスト・ゲスト相互作用は包接化合物の安定性を決定する上で最も重要な相互作用であり、結晶構造から見ても最隣接分子

間相互作用です。しかしながら、一つのゲスト分子とその隣のゲスト分子の相互作用もおもしろい働きをすることがあります。ゲスト・ゲスト相互作用は最隣接相互作用ではないのでエネルギーとしては大きくありませんが、対称性の点でホスト・ゲスト相互作用と異なる性質を持つためにその効果が顕著に現れることがあるのです。

包接化合物の面白さは同一の包接格子に様々なゲスト分子を包接させてその性質を研究することが出来る点にあります。極性、対称性、ファンデルワールス相互作用などの異なる分子をほぼ同じ環境に置いて、相互作用の違いに由来する性質の違いを研究することができます。包接化合物は物理化学者にとって楽しい遊園地の感があります。

チオ尿素と四臭化炭素の包接化合物が低温で相転移を起こすことはすでに本レポートNo. 7 (1988) で述べました。その後四臭化炭素が同様の包接化合物を作ることを見出しその性質を研究しました。図1にその低温熱容量を示します。201.8Kに明確なピークがあります。このピークの大きさからエントロピー変化を計算す

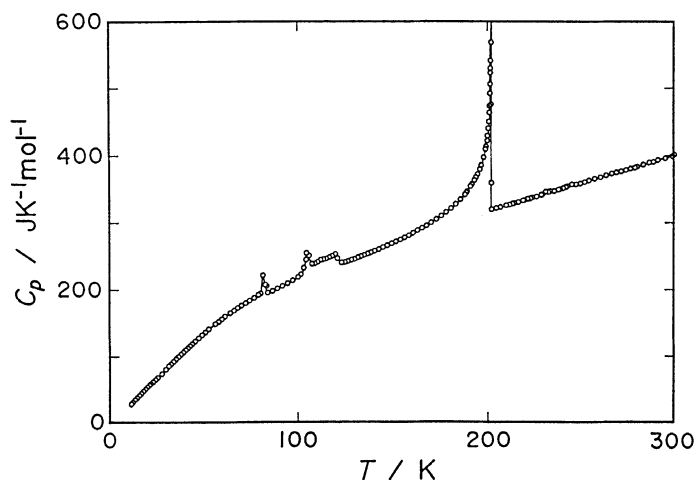


Fig. 1 Molar heat capacity of (thiourea)₃ CBr₄.

ると10.1J/K molであり、秩序無秩序変化であることがわかります。この相転移の興味深い点は臨界現象の性質を持つことです。臨界点では物理量のゆらぎが大きくなります。この物質ではエンタルピーのゆらぎ（これは定圧熱容量に比例します）が大きくなり発散するように見えます。図2に熱容量が温度とともに増大する様子を示します。実線は次式で

$$\Delta C = A \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^{-\alpha'}$$

$T_c = (201.75 \pm 0.02) \text{ K}$, $\alpha' = 0.28 \pm 0.03$ として計算した理論曲線です。この式は臨界現象を正しく記述することが知られています。ただし、転移点より高温側でまったくゆらぎが見られないのは不思議です。低温側で著しいゆらぎが起るからには高温側でもある程度のゆらぎが期待されてしかるべきでしょう。これは転移のピークで臨界現象が一次転移に変化することを示すのかも知れません。

80-125 Kに幾つかの小さいピークがあります。これらはよい再現性があります。異なる合成法で得た試料についても同じことが起こりました。

四塩化炭素チオ尿素包接化合物と比較すると、いずれについても臨界現象の性質を持つ転移があり、その臨界指数はほぼ同じ0.28-0.31の値を持ちます。また同じように低温に別の相転移があります。これは高温の臨界的な転移で秩序化してしまわない別の自由度があることを示しています。転移温度は四臭化炭素化合物の方が2.5-3倍の大きい値を持ちますが、これは塩素-塩素と臭素-臭素の相互作用の大きさを反映します。

全エントロピー変化は15.4J/K molで、これは $R \ln 6.4$ に等しい値です。6.4という数は高温相で四臭化炭素分子がとりうる配向の数と解釈されます。配向の数を数えるとき臭素を入れ換えて出来る配向は統計力学の原理に従って別の配向とは考えません。チオ尿素包接化合物中で四臭化炭素は32なる対称性の位置にあると考

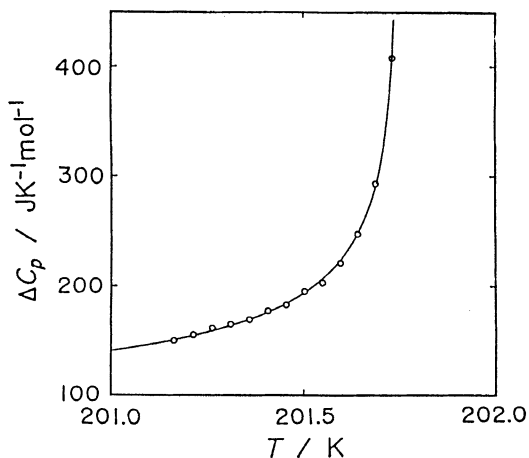


Fig. 2 Excess heat capacity of (thiourea)₃CBr₄ in the phase transition region.

えると（類似化合物からの類推です）6通りのエネルギーの等しい別の配向を見出すことができます。転移のエントロピーはこの無秩序性で理解されるかもしれません。しかしながら、同じ対称性を持つ四塩化炭素の化合物のエントロピー変化ははるかに小さい7.6J/K molですから対称性だけにに基づく議論は注意深く適用する必要があります。現在X線構造解析が進行中で、近く無秩序構造が明らかになると期待されます。

四塩化炭素と四臭化炭素のあいだにはCBrCl₃, CBr₂Cl₂, CBr₃Clがあり、これらは分子対称が異なるので相互作用エネルギーに加えてエントロピーの点でも興味深い性質を持つと予想されます。

包接相互作用は抗体抗原反応や酵素反応等の生体反応に重要な役割を演じると考えられますが、ここに述べたように極めて基礎的な物理化学においても重要な現象です。

参考文献

M. Sekii, T. Matsuo and H. Suga. *J. Incl. Phenom. Molec. Recogn. Chem.*, 9, 243 (1990).

関井雅子, 平野 章, 松尾隆祐, 菅 宏, 第26回熱測定討論会(福岡), 1115B (1990).