

107668

岩波講座 現代化學

VII. H.

包接化合物

助之邊渡
昭秀原千



328
1/3323

岩波書店

34328

711/3323

107668

34328
711/3323

岩波講座 現代化學

VII. H.

包接^{62棟}化合物

渡邊得之助

千原秀昭

岩波書店

© 1956 年 11 月 20 日發行

岩波講座 現代化學

第 10 個配本 4 VII. H.

東京都千代田區神田一ツ橋 2 丁目 3 番地

編集兼發行者 **岩波雄二郎**

東京都新宿區市谷加賀町 1 丁目 12 番地

印刷者 **長久保慶一**

東京都千代田區神田一ツ橋 2 丁目 3 番地

發行所 株式會社 **岩波書店**

大日本印刷・永井製本

10-90

目 次

第1章	包接化合物とはなにか	1
第2章	包接しながら結晶格子を作る物質	3
2.1	尿素	3
2.2	チオ尿素	9
2.3	4,4'-ジニトロジフェニル	12
2.4	コレイン酸	14
2.5	ヒドロキノン (キノール)	16
2.6	気体水和物	21
2.7	ジシアン・アンミン・ニッケルその他	26
第3章	分子内に包接する物質	29
3.1	シクロデキストリン	29
3.2	セルロース	33
3.3	デンプン	33
第4章	鉱物の包接化合物	34
4.1	沸石類	34
4.2	粘土鉱物	39
第5章	ヨウ素の変色反応	43
第6章	包接化合物の領域と形成の条件	46
第7章	包接化合物の応用	51
7.1	物質の分離・精製	51
7.2	光学活性体の分割	52
	参考書および文献	55

第 1 章 包接化合物とはなにか¹⁾

読者の中には包接化合物という名称をはじめて見られる方も多と思われるので、はじめに概略を説明しておくことにする。

ヒドロキノン $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ はメタノール溶液から結晶を析出させると、他の溶媒を使った場合とは異なる結晶を作るので、従来これを β -キノールと呼んでいたが、1926 年 CASPARI によってこれがヒドロキノンとメタノールとの付加化合物 (addition compound) であることが見出され、POWELL は 1945 年その結晶構造の解明に成功した。その後メタノールばかりでなく SO_2 , CH_3CN , H_2S なども同様な化合物を作ることがわかり、さらに化学的に不活性な物質の代表である A, Kr, Xe などの希ガスとも化合物を作ることが見出された。どのような結合力がヒドロキノンとこれらの分子との間に作用しているかは非常に興味ある問題であるが、決定された結晶構造によると、これらの化合物はすべてヒドロキノン分子が互に水素結合で連なった同一の基本格子からできており、格子の中には大きな空洞があって、 CH_3OH , Xe などの分子はこの空洞にとじこめられている。ヒドロキノンとこれらの分子の間には“化学結合”といえるような相互作用はなく、全く空間的な関係だけでこの“化合物”ができあがっている。

このような全く新しい型の化合物はほかにも多数見出されており、その中には従来結合力の本性が不明のまま付加化合物 (addition compound) というあいまいな名で呼ばれていたものが多い。最も古い例はおそらく 1916 年 WIELAND が見出したコレイン酸 (デソキシコール酸と脂肪酸との化合物) であろうと思われるが、多くの付加化合物について多数の研究者によって独立に研究が行われ、一つ一つの物質についてまちまちの名称で呼ばれているのも、他に類のすくないところである。これは後にのべるように、この種の化合物が分子間化合物、固溶体、吸着系などの間に位する中途はんばな性格のものであるという事情にもよるものであろう。現在一般に通用している名称を列挙すれば、**アダクト** (adduct, 尿素, チオ

尿素に対して主に用いる), **クラスレート** (clathrate, セドロキノンに対して主に用いる), **沸石型固溶体** (zeolitic solid solution), **吸蔵化合物** (occlusion compound), **含蔵化合物** (inclusion compound) などがある。包接化合物は Einschlussverbindung に対する訳語であって、最も広義のものである*。以下の各章を通じて、空洞を提供するものが結晶であっても、また一つの分子であっても、これを**包接格子**ということにする。

* 関集三博士の提案による。

第2章 包接しながら結晶格子を作る物質

2.1 尿素²⁾

尿素とハフフィン系列炭化水素およびその誘導体との付加化合物（これを尿素アダクト (urea adduct) という）は 1940 年に BENGEN³⁾ によってまったく偶然に発見されたものである。

BENGEN は殺菌牛乳中の脂の量の決定法を研究していたとき、牛乳から脂の分離を促進する目的で尿素を加えてみた。振とうしても別に大した効果も見えないので、さらに何かを加えれば促進されるかもしれないと考えて、手もとにあった *n*-デシルアルコールを数滴加えたが、やはり効果はないようであった。失望した彼は試験管をそのままにして昼食に出かけたが、あとで試験管を洗うときに小さな結晶が生じているのに気がついたのである。好奇心からこの結晶が何によって生じたかを追求した結果、尿素と *n*-デシルアルコールさえあれば結晶が析出することを見出し、さらに進んで *n*-デシルアルコールに限らず通常は不活性と考えられている *n*-オクタンのようなパラフィンとも“反応”することを見出した。しかし分枝のあるイソオクタンではこのような結晶は生じなかった。

尿素アダクトの製法は非常に簡単で、尿素のメタノール飽和溶液にオクタンなどを加えれば大方結晶が沈殿する*。注意して静かに層を作れば、界面に長い六方柱状の結晶を成長させることもできる。またはパラフィンを加熱して尿素を溶かし、それを冷却して結晶を作ってもよい。あるいは尿素に液体パラフィンを注ぐだけでアダクトができる場合も多い。

尿素とアダクトを作る物質として、現在次のものが知られている：直鎖炭化水素およびその誘導体——すなわちアルコール、エーテル、アルデヒド、ケトン、モノカルボン酸、ジカルボン酸、エステル、不飽和炭化水素、ハロゲン化物、ジハロゲン化物、アミン、ジアミン、ニトリル、シニトリル、チオアルコール、チオエーテル。

分子鎖が十分長ければ、一つだけメチル側鎖のある化合物でもアダクトを形成する能力がある場合がある。炭化水素では *n*-ヘプタンから**、カルボン酸では *n*-

* 相律の研究は CALDERBANK らによって行われている。

** *n*-ルヘキサンも非平衡状態で包接されるが、室温で数分間で分解してしまう。

酸から、アルコールでは *n*-ヘキシルアルコールから、アダクト形成がはじまるが、ケトン類ではアセトンのような小さな分子でもアダクトを形成する。

これらのアダクトの分析から、その組成は図2.1.1のように尿素に付加する物質1モルあたりの尿素のモル数が分子内の炭素原子の数あるいは分子の長さ*に比例していることがわかる。従ってこの化合物の組成は必ずしも整数比になっていないわけで、この点だけでも通常の化合物とは異なっている。図2.1.1の直線は勾配が炭素原子1個あたり尿素0.7分子必要であることを示しており、また原点を通らないので、このような化合物の形成がはじまるためには約2個の尿素分子がまず必要のようにみえる。尿素アダクトは一般にはっきりした融点を持たず融解前に分解し、尿素自身の結晶(融点132.7°C)が析出する。

尿素アダクトの結晶構造は HERMANN⁵⁾ および SMITH⁶⁾ により X 線を用いて研究された。それによると、すべてのアダクトが互いに非常に類似した構造であり**、特に尿素分子の配列に関してはすべて同じであることがわかった。この結晶は六方晶系($a_0 = 8.23 \text{ \AA}$, $c_0 = 11.00 \text{ \AA}$)で***、尿素分子は N-H...O 水素結合でラセン状に連なって、 c 軸に平行な六角の柱を作っている。この柱の各稜はそれぞれ二つのラセンで共有されている(図2.1.2)。この柱は中空で、そのトンネルの直径は約5 Åあるので、直鎖炭化水素の分子がちょうど入れるだけの広さのすき間になっている。メチル基の分枝が一つだけあるかまたはベンゼン核を含む炭化水素はこのトンネルに入れるが、分枝が多いと入れないわけである。

* 分子がもっとも長くのびた状態(トランス配置)における長さ。

** アセトン、および α, ω -ジハロゲン化炭化水素などのアダクトの結晶構造は異なるようである。

*** 尿素自身の結晶は正方晶系でその構造は異なっている。

† しかしこれらは濃厚溶液からでなければアダクトができない。

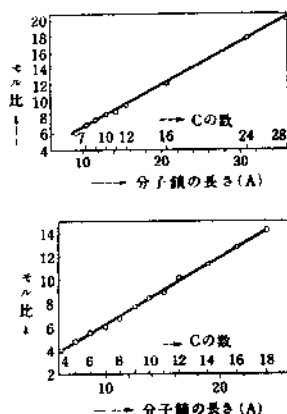


図 2.1.1 尿素アダクトの組成と包接される分子の長さとの関係。上は *n*-パラフィン、下は *n*-脂肪酸。モル比は尿素とアダクト成分とのモル数の比を示す。以下同様

2.1 尿素

トンネルの大きさといろいろの分子の断面積を図 2.1.3 に比較してある。包接されている分子は一つ一つのトンネルに一列に並んで接してはいており、一つの分子の端とそのとなりの分子の端との間は、パラフィンの場合には 2.4 Å 離れていて、ファンデル・ワールズ距離を保っている。従ってパラフィンの炭素原子 1 個に対して尿素分子が 0.7 個の場合で包接していることとなつて分析の結果と一致し、係数比でない化合物ができる理由も理解される。

図 2.1.1 は α -吉草酸のアダクツの c 軸のまわりの X 線振動写真⁷⁾ であるが、矢印で示した回折像は尿素的包接格子

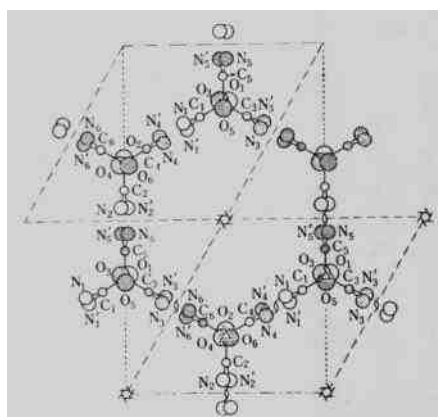


図 2.1.2 六方晶系尿素的包接格子の c 面投影図。中央の六角のすきまにパラフィン分子が垂直に入る。水素結合は O_1 へは N_2', N_3', N_5, N_6 から、 O_2 へは N_1, N_3', N_4', N_6 から、 O_3 へは N_1, N_2, N_4', N_5' から、 O_4 へは N_2, N_3, N_5', N_6' から、 O_5 へは N_1', N_3, N_4, N_6' から、 O_6 へは N_1', N_2', N_4, N_5 から、連なっている。

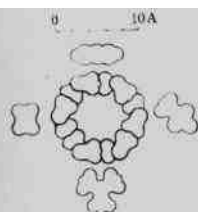


図 2.1.3 尿素アダクツのトンネルと分子の断面積との比較。上はベンゼン、左は n -パラフィン、下はメチル側鎖の多いパラフィン、右はメチル側鎖が一つあるパラフィン。

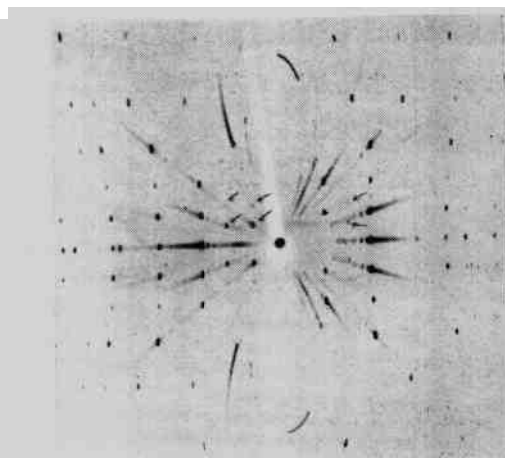


図 2.1.4 尿素- α -吉草酸の c 軸のまわりの X 線振動写真。矢印は包接された α -吉草酸による回折像を示す。

によるものではなく、包接された吉草酸のc軸の方向の配列の周期が包接格子の周期と一致していないことを示

している。吉草酸の周期はこれ

から約 16.5 Å と求められるから、上のような2分子会合体として包接されていることがわかる。矢印の回折像には水平に尾を引いたぼやけた層線が付随しており、吉草酸の配列に乱れがあることがわかる。このようなぼやけた層線は他のアダクツのX線写真でも認められる。

アダクツが形成されるかどうかは、このようにほとんどまったく分子の空間的な形と大きさによって決定されており、包接する結晶格子とそこにはいるヘンフィン分子との間には主原子価による結合は存在しない。MEAKINS⁸⁾ による誘電体損の研究によると、包接された分子はトンネルの中で容易に回転できることが知られ、その束縛ポテンシャルの大きさは数 kcal/M の程度しかない(表 2.1.1)。このことはまた表 2.1.2 の生成熱

表 2.1.1 包接された分子の回転を妨げるポテンシャルの山の高さ (kcal/M)

ジドデシルエーテル	1.0
ハルミトン	1.4
9-ヘプタデカノン	1.8
臭化ノドデシル	2.4
1,10-ジノロムデカン	2.3

の値がファン・デル・ワールス力のエネルギーの程度であることから、ある程度裏づけられる。この生成熱は、正方晶系の尿素にパラフィンなどの液体を注いでアダクツを作るときに発生する熱量に対応するものである。

この生成熱は次の三つの段階に対するエントタルピー変化の和と考えることができる。(1) 液体のハラフィン分子間の相互作用を切って孤立した分子にする。これはその液体の蒸発熱である (Q_1)。 (2) 正方晶系の

表 2.1.2 尿素アダクツの生成熱

アダクツ成分	下記1モルあたり熱量 kcal/M	
	尿素	アダクツ成分
ノヘプタン	0.94	5.60
ノオクタン	1.01	7.16
ノデカン	1.10	9.12
ノヘキサデカン	1.24	14.90
メチルエチルケトン	1.07	4.28
ジエチルケトン	1.17	5.50
ジプロピルケトン	1.22	7.37
ノオクチルアルコール	0.80	5.42
ノ酪酸	1.36	5.44
ノ酪酸メチルエステル	1.03	5.58

尿素を六方晶系の包接格子に転移させる (この転移熱を Q_2 とする)。六方晶系の

格子はそれ自身は不安定であるから、これは吸熱 ($Q_2 < 0$) である。(3) 六方晶系尿素とハフフィン分子とを配列してアダクツにする (この熱量 Q_3)。

従って全過程に対する発熱量は $Q = Q_1 - Q_2 - Q_3$ である。 Q は実験的に溶解熱の測定から求められ、 Q_1 は既知であるから、 Q_2 と Q_3 とは分子の長さの異なるパラフィンなどについての Q の値を比較することによって求めることができ、 Q_3 の値からいろいろの基と尿素的包接格子との相互作用エネルギーが計算できる*。

いろいろの原子群に割当てた発熱量を表 2.1.3 に掲げている。この表で $-\text{CH}_2-$ と $-\text{OH}$ とは、外殻電子の数が一つしか違ってないからファン・デル・ワールス相互作用はだいたい同程度であると考えられるのに、2.7 kcal と 4.3 kcal とで大きな差があることは、ファン・デル・ワールス力以外の相互作用があることを暗示していると考えられる。 $-\text{COOH}$ に対する値が $-\text{C}-\text{O}-$ と $-\text{OH}$ との値の和にだいたい近いことも興味がある。

表 2.1.3 いろいろの原子群と尿素的包接格子との相互作用エネルギー (kcal)

	エネルギー 1 グラム 長さ 当量あたり 1 Å あたり	
$-\text{CH}_2-$	2.7	2.15
$-\text{C}-\text{O}-$	7.9	6.3
$-\text{OH}$	4.3	3.0
$-\text{COOH}$	13.6	5.5
$-\text{COO}-$	8.2	3.4

表 2.1.3 を使って、ある物質が包接される時の生成熱

を予想することができる。たとえば n -オクタンについては $Q_1 = 8.02 \text{ kcal/M}$ 、 $Q_2 = 2.7 \times 8 \text{ kcal/M}$ であるから、 $Q = 21.6 - 8.02 - 1.03 \times (0.7 \times 8) = 6.81 \text{ kcal/M}$ となり、実測値 7.16 kcal/M にだいたい一致する**。

同様な計算をもっと小さな分子について行なってみると、図 2.1.5 のようになる。

一般にある化合物が安定に形成されるためには、生成の自由エネルギー ΔG が負にならなければならない。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1.1)$$

ΔG は化合物の自由エネルギーと各成分の自由エネルギーの和との差である。 ΔH 、

* 包接された分子間には常に一定のすき間 (2.4 Å) ができるから、同種の基 (たとえば $-\text{CH}_2-$) について加成性が成立つことを利用すればよい。 $Q_2 = -1.03 \text{ kcal/M}$ と求められる。

** この計算は $(\text{CH}_2)_8$ に対するものである。

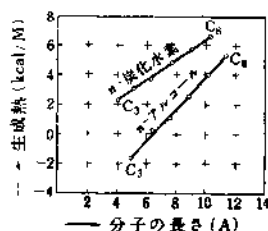


図 2.1.5 短い分子の尿素的アダクツ生成熱(計算値)

ΔS は同様にそれぞれエンタルピー、エントロピーの差である。液体の状態では分子は並進、回転の自由度のほかに内部回転の自由度も持っており、これらによるエントロピーと配置エントロピー (configurational entropy) との和が液体のエントロピーである*。一方包接された分子は1次元的に整列するため、特に内部回転の自由度がほとんど失われエントロピーは減少する。従って $\Delta G < 0$ であるためには $\Delta H < 0$ が必要条件となる。すなわち生成熱が発熱でなければならない。n-プロパンでは発熱であるのにアダクツを作らないのは、 $T\Delta S$ がこのように負であるためである (なお第6章参照)。

一方分子鎖の長い方の極限については、まだはっきり決定されていないが**、(2.1.1)の ΔH は分子の長さにだいたい比例して増加するのに対して、 ΔS は分子長に比例する以上に大きな変化をするので、ある長さには達すると包接される成分が液体で存在する限り再び ΔG が正になると考えられる。これらの量の関係を図2.1.6に示してある。従ってある長さ以上の分子は包接されないと期待される。 ΔG の曲線には極小が生ずるが、これは一つの系列に属する物質では最も安定な包接化合物を作りうる分子が存在することを示しており、それよりも長くなるか短くなるとしだいに安定度が減少することがわかる。

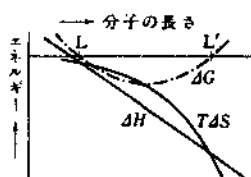
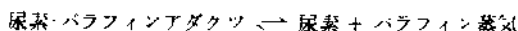
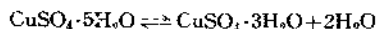


図 2.1.6 アダクツ生成のエンタルピー、エネルギー、自由エネルギーと分子の長さとの関係。 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 。L と L' との間の長さの分子だけがアダクツを作りうる。

ΔG を実験的に求めるためには、アダクツの解離平衡を測定すればよい。解離圧の測定によると、たとえばバフノインについて



の平衡は



と同様であって、アダクツが存在する間は一定温度では組成によらず一定の解離圧を示す。これは解離によって尿素有の包接格子がこわれることに相当し、後で述

* このほかに分子内振動その他のエントロピーもある。

** オクタアイコサン $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$ はアダクツを作るが、 $\text{C}_{55}\text{H}_{112}$ は作らないことが報告されている²⁾。

べる沸石の場合 (§4.1) と著しい対照をなしている。

ヘプタンのアダクツの解離圧は 0°, 10°, 20°C で 3.3, 8.0, 19 mmHg であり、これから求めた解離熱はヘプタン 1 モルあたり 14.0 kcal であって、表 2.1.2 の値にヘプタンの蒸発熱 8.74 kcal を加えた 14.34 kcal とよく一致している。

溶液中の解離は溶媒の種類によって異なる。包接された分子だけが溶解しうる溶媒、尿素だけが溶解しうる溶媒、両方が溶ける溶媒を比較してみると、この順に解離が増大している。

2.2 チオ尿素⁹⁾

チオ尿素 $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ も尿素と同様なアダクツを形成する。チオ尿素の包接格子は¹⁰⁾やはり六方晶系 ($a_0 = 15.8 \text{ \AA}$, $c_0 = 12.5 \text{ \AA}$) であって、 c 軸に平行なトンネルができていますが、トンネル

の直径は尿素の場合よりもいくらか大きい (約 6 Å)。図 2.2.1 に尿素と比較して示してあるように、

この場合にはメチル分枝のある炭化水素が包接される。しかし n -パラフィン分子は包接されない。これは注目すべきことであって、 n -

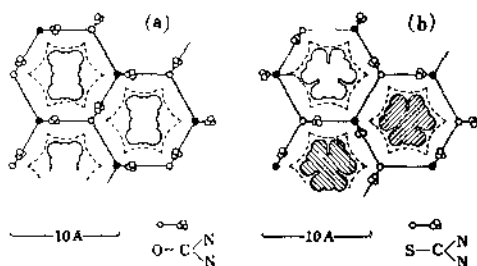


図 2.2.1 (a) は尿素アダクツ、(b) はチオ尿素アダクツのトンネル断面図 (c 面投影図)

パラフィン分子同士の相互作用を切ってトンネルの中にかさがさな充填の状態になるのは、エネルギー的にも不安定であることを示している。一般に包接化合物の中にはいる分子は、包接格子に包まれるだけでなく、これに接していなければならないようである (第 3.6 章参照)。チオ尿素とアダクツを作りうる分子の種類は多種多様であって、SCHLENK, JR. の報告⁹⁾ にくわしい表がある。

包接されるためには少くとも 2 個メチル側鎖またはそれと同じくらいの大きさの置換基があることが必要である*。置換基の数が多いほど安定性が大きい。OH 基が多数あると包接が助けられ、エチル基、プロピル基など大きい側鎖も妨害作用がある。ANGLA¹¹⁾ による

* 2-ブロムオクタンは唯一の例外のようである。

と、包接されうる最も小さな分子はクロロホルムである。また知られているうちのパラフィン類で最も大きな分子は 2,6,9,12,16-ペンタメチルヘプタデカンであるが、さらに大きな分子も包接される可能性がある。興味深いことは 2 と 4 の位置にメチル基のあるパラフィンは包接されないことで、2,3-, 2,5-, 2,6-, 2,7-, 2,8-, 2,9-, 2,10-ジメチルパラフィン類はすべて包接される。しかしトリメチルパラフィン類はメチル基の位置に無関係に包接される。環状分子では不飽和化合物に比して飽和化合物の方が包接されやすい(シクロペンタンからシクロオクタンまで)。ベンゼン・ナフタリン、アントラセンは包接されないが、ベンゼンにイソハラフィンやシクロハラフィン鎖が置換されたもの、あるいはメチルナフタレン類は包接される。ところがチオ尿素の場合には**引込み効果**(Einschleppeffekt)とでもいふべき現象があって、分子が小さすぎて包接されない物質も、包接されうる物質が共存するとトンネルにはいれるようになるのである。引込み役をする能力は、それ自身の包接されやすさと反対の順序になっている：

ジイソノチレン>イソオクタレン>トリイソブチレン>2,2,3-トリメチルブタン>ヘデカヒドロナフタリン>シクロヘキサン>シシクロヘキシル

一方これにお供する物質は

1,3-ジメチルシクロヘキサン>ジベンテン>ベンゼン>3-メチルヘプタン>ヘプタン>1-オクテン>トルエン、*m*-キシレン>*o*-キシレン、*p*-キシレン

の順である。この現象はチオ尿素アダクトを使って物質の分離、精製を行う際に重要である。

イソパラフィンのアダクトにおけるモル比は、尿素とパラフィンの場合と同様に分子の長さに比例している(図 2.2.2)が、*m*, *m'*-ジシクロヘキシルパラフィン類では図 2.2.3 に示すように折点が生ずる。すなわちジシクロヘキシルメタン $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C_6H_{11}$ とジシクロヘキシルプロパンとはどちらも 1:6 の割合でチオ尿素アダクトを作る。これは次のように説明することができる¹⁰⁾。尿素とチオ尿素の包接格子はどちらもよく似たトンネル構造

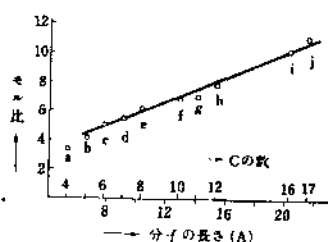


図 2.2.2 イソハラフィン・チオ尿素アダクトのモル比。横軸は最もびた状態における分子の長さ

a: 2,2,3-トリメチルメタン, b: 2,2,4-トリメチルペンタン, c: 2,2,3,5-テトラメチルヘキサン, d: 2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン, e: 2,2,7-トリメチルオクタン, f: 2,3,9-トリメチルデカン, g: 2,6,10-トリメチルウンデカン, h: 2,6,9,11-テトラメチルドデカン, i: 2,6,11,13-テトラメチルトリデカン, j: 2,6,9,12,15-ペンタメチルヘプタデカン

を持っているが、トンネルの壁の様子は少し異なっている。図2.2.4はこの相異を示したもので、矢印はそれぞれ $O \rightarrow C$, $S \rightarrow C$ の方向を示している。図2.2.1と対応してみればわかるように、尿素では $O \rightarrow C$ がトンネルから外へ向っている分子は点線のように6回のらせん軸によって関係づけられているが、チオ尿素では $S \rightarrow C$ がトンネルから外向きになっている分子は同一平面上に3個あり(この面を斜線で示してある)。この面が約6.2Åの周期でc軸方向に重なっている。従って尿素のトンネル内ではポテンシャル場は比較的均一であるのに対して、チオ尿素のトンネルはところどころに節のあるポテンシャルになっている。節の部分では $C-S$ の双極子がトンネルの中心から放射

状に3個配列しており、隣りあった2本のトンネルではこの節は互いに $\frac{1}{6}$ 周期(約2.1Å)ずれている。 ω , ω' -ジシクロヘキシルパラフィンのように両端に大きな原子群がある分子では、シクロヘキシル基がポテンシャルの節の部分に来るような位置でトンネル内に止ると、包接格子との引力は最大になる。従ってハラフィン鎖の長さが許す範囲内なるべくこのような配置をとろうとするわけである。従って図2.2.3の $C = 1, 2, 3$ に対してはすべてほとんど等しい周期(約12.5~13.5Å)を与えるわけであるが、図2.2.5に示したそれぞれの分子の長さを比較してみれば、ジシクロヘキシルメタン(c)では分子は最もびた形*になっており、ジシクロヘキシルエタン(b)とプロパン(a)では縮んだ形*になっていればその長さ

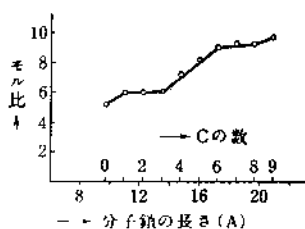


図 2.2.3 ω , ω' -ジシクロヘキシルパラフィンとチオ尿素のアダクトにおけるモル比

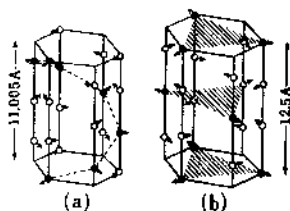


図 2.2.4 (a) 尿素, (b) チオ尿素の包接格子

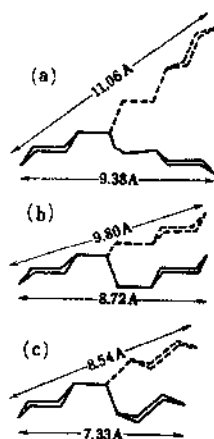


図 2.2.5 ω , ω' -ジシクロヘキシルパラフィンの分子の長さと内部回転との関係、骨格構造のみを示す。

は互いに非常に近い値をとるので、このような形でトンネルに入っていると考えられ、従ってこの三つの分子に対してモル比がほとんど一定であることも理解される。

チオ尿素アダクトの解離平衡は尿素アダクトの場合と同様であるが、引込み効果のためにいくぶん複雑である。

2.3 4,4'-ジニトロジフェニル

芳香族ニトロ化合物は芳香族炭化水素と種々の結晶性分子間化合物(多くは1:1, 1:2の組成)を作ることは古くから知られ¹²⁾、その結晶構造も二三研究されており¹³⁾、多くは両成分のベンゼン核が平行に配列した構造である。

4,4'-ジニトロジフェニルもジフェニルおよびその誘導体と分子間化合物を作る。しかしこの場合は組成が1:1あるいは1:2などの簡単な整数比でなく、結晶構造も非常に異なっていることが、JAMES, SAUNDER ら^{14), 15), 16), 17)}によって明らかにされた。図2.3.1は

4-ヒドロキシジフェニルとの化合物の結晶構造の(001)面への投影図であるが、ジニトロジフェニル分子はすべて平行に配列し、*c*軸方向に(少しずつずれて)積み重なっている

(図2.3.2にずれ方が示してある)のに対し、

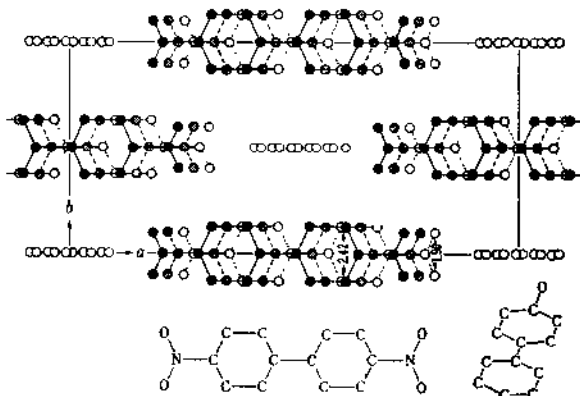


図2.3.1 4,4'-ジニトロジフェニル(紙面に平行)と4-ヒドロキシジフェニル(紙面に垂直)との包接化合物の結晶構造。(001)面投影図

もう一つの成分であるジフェニル(または誘導体)は(001)面に垂直に配列している。この構造から明らかなように、この分子間化合物は尿素アダクトの場合に

* (前ページ)のびた形では中央のハーフリン鎖の部分がトランス配置、船んだ形ではねじれ形配置になっている。本講座“分子内部回転”参照。

類似したトンネル型の包接化合物である。これは直線状でなく折れ目のある電光型のトンネルである。一つの折れ目と次の折れ目との間に、ジフェニル（または誘導体）の分子が包接されていて、

その距離は、だいたいジフェニル分子3個の長さ

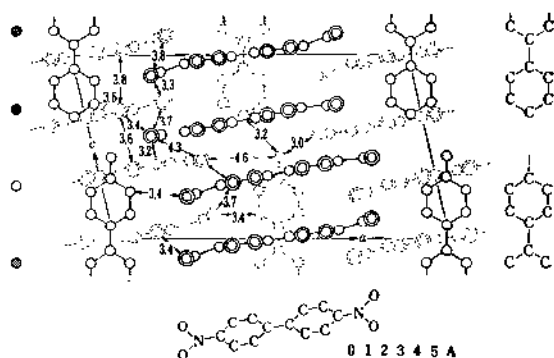


図 2.3.2 (010) 面投影図。紙面との平行、垂直の関係は図 2.3.1 と逆になっている。

$3 \times 3.7 \text{ \AA} = 11.1 \text{ \AA}$ になっている。包接される分子の長さに応じて、トンネルの折れの角度が少しずつ異なって、直線部分の長さを調節している。

この種の包接化合物の性質は表 2.3.1 に示してある。包接化合物の融点は両成分の中間にあり、数度の幅をもっている。包接化合物生成によって両成分とは異なる色になることは前に述べた分子間化合物の場合と類似しており、ファン・デル・ワールス力以外の相互作用がある程度あることが推察されるが、ジフェニルと

表 2.3.1 4,4'-ジニトロジフェニルの包接化合物

包接される分子	融 点 °C	モ ル 比* 測定値	昇華値	色
ジフェニル	191~220	3:1	2.9:1	ク リ ー ム 色
4,4'-ジアセトオキシジフェニル	224~226	5:1	4.9:1	ク リ ー ム 色
4-アセトオキシジフェニル	191~221	4:1	3.9:1	ク リ ー ム 色
N,N-N',N'-テトラメチルベンジジン	233	4:1	4.1:1	深 赤 色
4,4'-ジメチトオキシジフェニル	216~218	4:1	4:1	カナリア黄色
ベンジジン	240	4:1	3.8:1	赤 色
4-ヨードジフェニル	192~220	3.5:1	3.5:1	淡 黄 色
4-ブロムジフェニル	192~220	3.5:1	3.5:1	ク リ ー ム 色
4,4'-ジオキシジフェニル	249~250	3:1	3.4:1	橙 色
4-アミノジフェニル	220	3:1	3.2:1	橙 色
4-オキシジフェニル	228~230	3:1	3.2:1	黄 色

* モル比は包接される物質を1にとってある。