

チオ尿素-四塩化炭素包接化合物の熱容量と分子運動

包接化合物の物性は、主としてホスト-ゲスト相互作用によって決定されと考えられてきました。しかし、最近ではゲスト-ゲスト相互作用もその重要な要因であることが認められつつあります。包接化合物にはさまざまな構造のものが知られていますが、チオ尿素はチャンネル型の包接化合物を形成します。そのゲスト分子は、アルカンなどのような直鎖状の、ある程度の長さをもったものが多く、フェロセンを除けば球状に近いものについてはほとんど知られていません。そこでゲスト分子に四塩化炭素を選び、その物性を熱容量測定及びラマン散乱より研究しました。チオ尿素-四塩化炭素包接化合物の模式図を図1に示しておきました。

試料はChekhovaらの報告に従い次のように合成しました。酢酸と四塩化炭素の混合溶媒を重量パーセントで50:50になるように作り、そ

れを約75℃に加熱してチオ尿素を飽和させ、徐冷することにより無色の針状晶を得ました。熱容量は断熱型熱量計により、試料2.165 gを用いて、15–300 Kの温度領域で測定しました。ラマン散乱は、15–300 Kの温度領域で測定しました。

Chekhovaらは、 $\text{CCl}_4 \cdot \{(\text{NH}_2)_2\text{CS}\}_x$ において、 $x=2.86$ という組成を与えています。われわれの得た結晶を熱水で分解し、その後恒量まで乾燥することにより得た質量の減少量は、 $x=3.00 \pm 0.05$ に相当しました。また、C, H, N, S及びClの元素分析から決定した値では、 $x=2.95 \sim 3.00$ に相当します。熱容量の計算には $x=3.00$ を用いました。

図2はチオ尿素-四塩化炭素包接化合物の熱容量測定の結果です。41.3 Kと67.2 Kに相転移に基づく熱異常が観測されました。41.3 Kの方は、累積エントロピーの温度依存性より一次転移と考えることが妥当です。67.2 Kの方は転移の低温側に大きな異常部分を伴っており、本質的には高次の転移です。しかし、転移温度の近傍において転移エントロピーが急激に変化するところが現れ、転移の最終段階において一次転移としてふるまいます。正常熱容量は15–30 K,

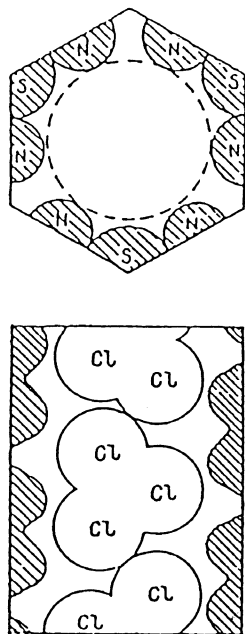


Fig. 1 Schematic structure of the thiourea- CCl_4 inclusion compound (Chekhova *et al.* 1978).

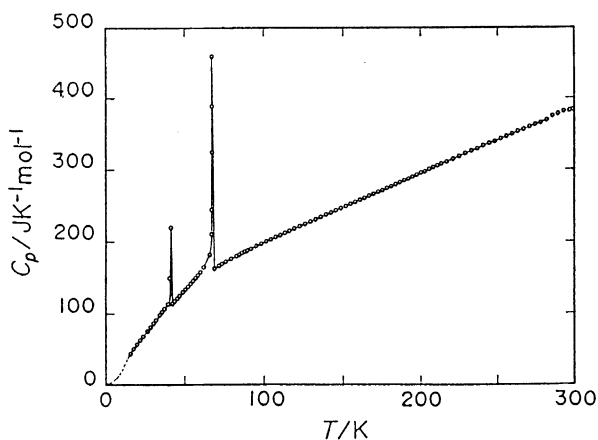


Fig. 2 Molar heat capacity of the thiourea- CCl_4 inclusion compound.

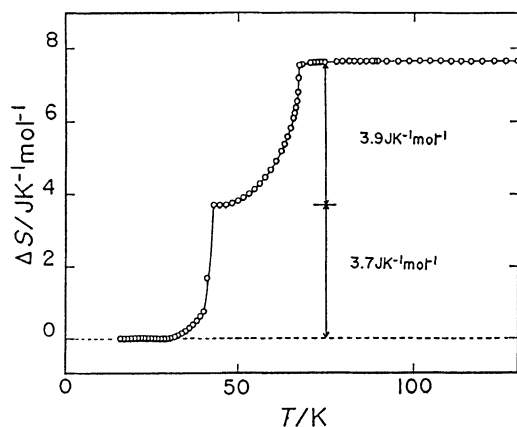


Fig. 3 Excess entropy of the thiourea- CCl_4 inclusion compound.

転移エントロピーの和 $7.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ は、転移が秩序-無秩序型であることを示唆します。包接格子の空間群が $R32/c$ であることを考慮すると、ゲストの置かれているサイトの対称性は D_{3d} であると思われます。このことをふまえて CCl_4 の配置の仕方を考えると、 $R\ln 2$, $R\ln 3$, $R\ln 6$ のエントロピーをもつ無秩序配向が考えられます。熱容量測定だけでは、このうちのどれかを決定することはできませんが、今後の研究により明らかになると思われます。

本研究で見出した転移温度 41.3 K , 67.2 K は、これまで報告されたチオ尿素のチャンネル型包接化合物の中で最も低いものです。純粋な CCl_4 の秩序-無秩序転移の温度は 225 K ですが、それ

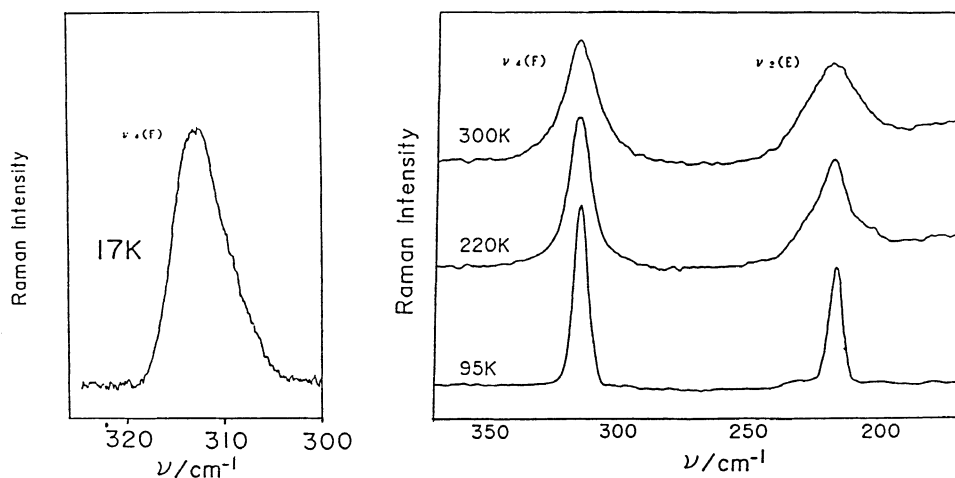


Fig. 4 Temperature dependence of the Raman spectra of CCl_4 in the thiourea- CCl_4 inclusion compound.

$80\text{--}130 \text{ K}$ の測定点を利用し、多項式で見積りました。転移エントロピーは、それぞれ $3.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $3.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。ラマン散乱のデータの一部分を図 4 に示します。これらは CCl_4 の $\nu_4(\text{F})$ と $\nu_2(\text{E})$ モードのスペクトルで、針状晶の軸を Z 方向として $Y(\text{ZZ})X$ の偏光を用いて得られたものです。 CCl_4 には ^{35}Cl , ^{37}Cl によるスペクトルの分裂及び、結晶場による E , F モードの分裂が予想されますが、それらは 17 K における線幅とその非対称性の原因となっています。高温のスペクトルはそれよりはるかにブロードであり、分子運動が著しく励起されていることを示しています。

と比較しても極めて低いことは注目に値します。原因としては、ゲスト-ゲスト相互作用がホストの効果により弱められたこと、及びチャンネル型の一次元的な構造によることなどが考えられます。

ラマンスペクトルをとるに当たって、当理学部ラマン分光室、大浜光央氏、及び高分子学科院生、金子文俊氏にお世話になったことに深く感謝します。

参考文献

関井雅子, 松尾隆祐, 菅 宏, 第24回熱測定討論会(東京), 1202A(1988).