

チオ尿素-テトラクロロエタン包接化合物の相転移

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。ホスト格子にはさまざまな分子が知られていますが、その一つであるチオ尿素はチャンネル型の包接化合物を形成し、アルカンなどのような直鎖状で、ある程度の長さを持つ大きな分子がゲストとなりやすいことが知られています。しかし、ゲスト分子が球状に近いものについてはほとんど知られていません。そこで我々は、四塩化炭素をゲストとする包接化合物の物性を研究し、昨年その結果を報告しました。この研究はその後、極低温における塩素の核四極子共鳴の実験へと発展しました。その結果、共鳴周波数の変化の様子から、ゲストの激しい分子運動が確認されました。それにひきつづき、ゲスト分子として、テトラクロロエタンを選び、その物性を熱容量測定及び赤外吸収スペクトル測定より研究しました。チオ尿素-テトラクロロエタン包接化合物の模式図を図1に示します。

Chekhova らの報告に従い、試料を次のよう

に合成しました。酢酸とテトラクロロエタンの混合溶媒を重量%で、50 : 50になるように作り、それを約90℃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。熱容量測定は、断熱型熱量計により12–330 Kの温度領域で行いました。赤外吸収スペクトルはKBr錠剤法を用い、77–300 Kの温度領域で測定しました。

Chekhova らは、 $C_2H_2Cl_4 \cdot \{(NH_2)_2CS\}_x$ において、 $x = 2.96 \pm 0.01$ という組成を与えています。我々の得た結晶を熱水で分解し、それを恒量に達するまで乾燥することにより得た質量の減少量は、 $x = 3.00 \pm 0.01$ 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も、 $x = 3.00 \pm 0.04$ に相当しました。このことから、この包接化合物は3 : 1という定比性をもつことが結論されます。

熱容量測定の結果を図2に示します。224 Kと248 Kに相転移に基づく熱異常が観測されました。正常熱容量は、12–120 K, 300–310 Kの測定点を利用し、Debye 関数と Einstein 関数により求めました。転移エントロピーは、 $28.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と $11.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (図3)、転移エ

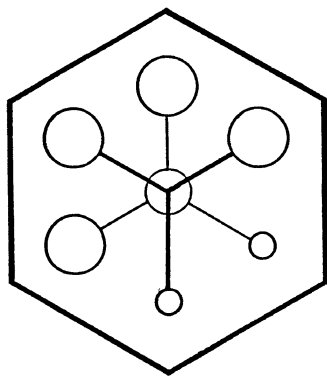


Fig. 1 Schematic presentation of structure of the thiourea- $C_2H_2Cl_4$ inclusion compound.

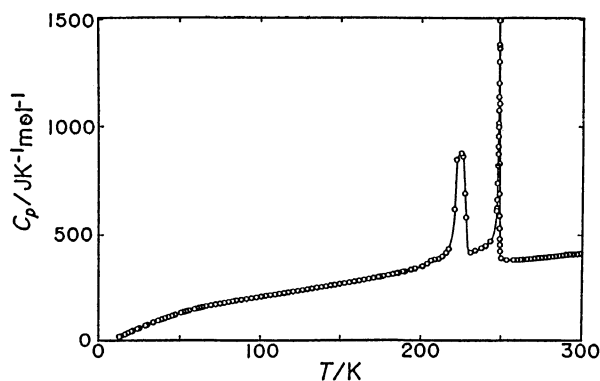


Fig. 2 Molar heat capacity of the thiourea- $C_2H_2Cl_4$ inclusion compound.

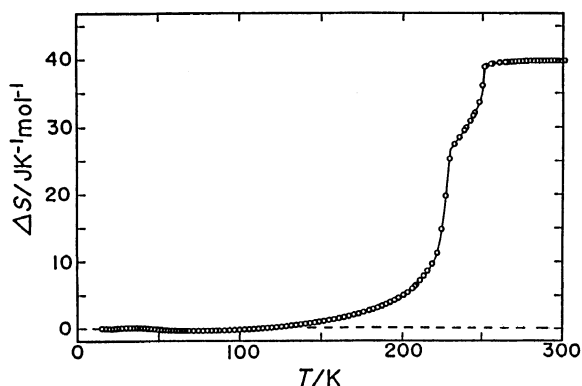


Fig. 3 Excess entropy of the thiourea - $C_2H_2Cl_4$ inclusion compound.

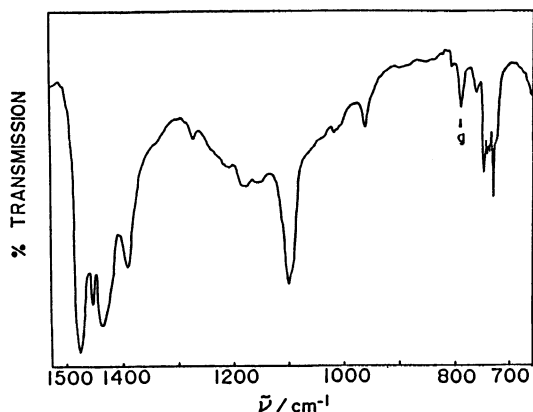


Fig. 4 Infrared spectra of the thiourea - $C_2H_2Cl_4$ inclusion compound at 77K.

ンタルピーは、 $5.940 \pm 0.002 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $2.756 \pm 0.02 \text{ kJ mol}^{-1}$ でした。転移エントロピーの温度依存性を図3に示しました。ただし、この値は231.5 K (C_p が極小となる温度)で二つの転移を区切ったときの値です。224 Kの転移には、低温側に熱容量が徐々に増大する温度領域がみられるものの、エントロピーの急激な変化がみられることから一次転移と考えられます。このことは、温度ドリフトに長時間の吸熱が観測されたことと矛盾しません。248 K転移は、エン

トロピーの温度変化の様子から高次の転移といえます。赤外吸収スペクトルの一部を図4に示します。テトラクロロエタンには回転異性体としてゴーシュ型とトランス型が存在しますが、観測された吸収の振動数よりゲスト分子はゴーシュ型で包接されているということがいえます。テトラクロロエタン結晶でもゴーシュ型のみが存在していることが知られています。

転移エントロピーの和 $39.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ は、転移が秩序-無秩序型であることを示します。この値は、四塩化炭素-チオ尿素包接化合物の $7.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と比較すると、非常に大きな値であり、ゲスト分子の配向が分子軸回りのみならず、分子軸自体の方向を含めて著しく乱れていることを意味します。これらの実験値から統計理論を適用することによって、四塩化炭素やテトラクロロエタン分子間の相互作用を定量的に論ずることが可能となると考えられます。

赤外吸収スペクトルを測定していただいた石川慎一氏に深く感謝します。

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).
- M. Sekii, T. Matsuo and H. Suga, submitted to *J. Incl. Phenom.*
- T. Matsuo, M. Sekii, H. Suga, N. Nakamura and H. Chihara, to be published in Proc. 10th International Symposium on Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy, Takayama (1989).