

チオ尿素包接化合物の相転移とガラス転移

チオ尿素包接化合物は、チオ尿素分子が六角柱のかご（ホスト格子と呼ばれます）を作り、その中に他の分子を取り込んでできた化合物です。チオ尿素分子は、側鎖のついたアルカンや分子の形が球形に近いシンクロヘキサンなどと包接化合物を作ります。ゲストと呼ばれるかごの中の分子が球形に近ければ、ゲストはかごの中でいろいろな分子運動をする可能性があります。

また、いろいろな形や極性を持ったゲスト分子を包接させ、ゲスト分子間相互作用やゲスト-ホスト相互作用の違いによる相転移挙動の違いを研究することにより、分子間力についての知見が得られます。以前、本レポートにおいて CCl_4 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ 、 CBr_4 をゲストとした包接化合物の相転移について述べました。今回、 CBrCl_3 、 CBr_2Cl_2 及び C_2Cl_6 をゲストとして研究してみました。熱容量測定を主体とし、いくつかの化合物については、誘電率測定と単結晶四軸 X 線回折による構造決定も行いました。

図 1 に CCl_4 、 CBrCl_3 、 CBr_2Cl_2 、 CBr_4 をゲストとする各包接化合物の熱容量を示します。12 K から昇温してゆくと、 CCl_4 、 CBrCl_3 、 CBr_2Cl_2 の包接化合物ではまず一次転移が起こり、さらに高次転移が観測されました。 CBr_4 の包接化合物では、三つの温度域で高次転移を観測しました。これらの化合物について妥当と思われる正常熱容量を見積り、相転移に伴う熱力学量を算出し、転移エントロピーの大きさからすべての相転移は秩序-無秩序型であることが分かりました。

また、 CBrCl_3 と CBr_2Cl_2 の包接化合物ではガラス転移がそれぞれ 19 K と 30 K に観測されました。 CBrCl_3 の包接化合物については 20 Hz ~ 1 MHz の周波数領域で誘電率測定を行い、誘電緩和を見い出しました。その Arrhenius プロットにおいて緩和時間を 10^3 秒に補外した温度は、熱容量測定によるガラス転移温度に一致しました。また、Arrhenius プロットによる活性化エ

ネルギーは 5.2 kJ mol^{-1} でした。 CCl_4 包接化合物の NQR 測定によれば、Cl が入れ代わるような運動のポテンシャル障壁は、 5.9 kJ mol^{-1} と見積もられています。従って、 CBrCl_3 包接化合物においても同様の運動が起こると考え、その 19 K におけるガラスの転移はゲスト分子の Cl と Br が置き変わる運動の凍結によるものと結論してよさそうです。 CCl_4 と CBr_4 にガラス転移が存在しないこともその考えを支持します。これらの分子では、再配向によって出現する状態が再配向前と同じエネルギーをもつので熱測定では検出されないのです。 CBr_2Cl_2 包接化合物のガラス転移も同様な運動の凍結によるものだと思います。 CBr_2Cl_2 の包接化合物では、顕著な非指数関数的緩和過程を観測しました。また、熱容量測定の際の発熱的温度ドリフトと長時間ドリフトの解析によると、連続した複数のガラス転移が存在する可能性があります。

CCl_4 の包接化合物の全転移エントロピーはほぼ $R \ln 3$ に相当し分子配向に三通りの無秩序が期待されます。単結晶四軸 X 線回折によると高温相では CCl_4 の中心に結晶の三回軸が通り、その回りに分子配向による三通りの無秩序があることが分かりました (Fait *et al.*, *Acta Cryst.*, **C47**, 332 (1991))。一方、 CBr_4 の包接化合物の全転移エントロピーはほぼ $R \ln 6$ に相当します。現在、 CBr_4 の包接化合物も単結晶四軸 X 線回折による研究が進行中ですが、高温相では CBr_4 の中心に三回軸とそれに垂直な二回軸が通っていて、分子配向に六通りの無秩序があります。 CBrCl_3 と CBr_2Cl_2 の包接化合物では、ガラス転移点以下で幾通りの無秩序が凍結しているかで分子配向と転移エントロピーの解釈は異なります。しかし CBrCl_3 の包接化合物では、ガラス転移より高温側の相転移は Cl と Br が置き変わる運動以外の分子運動によるものとする、この包接化合物の構造はほぼ $R \ln 6$ の全転移エントロピーから推論して CBr_4 の包接化合物の構造に近いものと思われます。また、

CBr_2Cl_2 の包接化合物の全転移エンタルピーはほぼ $R\ln 12$ に相当しますが、ClとBrが置き変わる運動も一部相転移に関わっていることを意味するのでしょうか？

この一連の化合物では、Brの数が増えるにつれて高温側の高次転移の温度が高くなり、全転移エンタルピーも増えてゆきます。このことは、相互作用の大きさが $\text{Br} \cdots \text{Br} > \text{Br} \cdots \text{Cl} > \text{Cl} \cdots \text{Cl}$ の順であることの現れと言えるでしょう。こうして転移温度と分子間力の関係を理解するひとつの手がかりが得られたことになります。また、ゲスト分子の極性と転移温度、転移エンタルピーには相関が見られません。従って、ゲスト分子間において双極子間相互作用はあまり重要ではありません。

図2には C_2Cl_6 の熱容量曲線を示します。12 Kから昇温してゆくと、59 Kにガラス転移が観測され、96 Kに一次転移が観測されました。図1の系列と同様に相転移に伴う熱力学量を算出し、やはりエントロピー変化から相転移が秩序-無秩序型であることが分かりました。 C_2Cl_6 の包接化合物の単結晶四軸X線回折によると、高温相では C_2Cl_6 の中心に結晶の三回軸とそれに垂直な二回軸が通り、分子配向に六通りの無秩序があります。転移エントロピーはほぼ $R\ln 3$ です。ガラス転移領域におけるエンタルピー緩和過程を追跡し、Arrheniusプロットにより求めた活性化エンタルピーは、 19 kJ mol^{-1} でした。この値は CBrCl_3 について上で述べた活性化エネルギーよりずっと大きい値です。おそらく、冷却方向において一次転移で結晶の対称性が崩れ、二つの配向の無秩序が残りが凍結したものと思われます。

参考文献

- M. Sekii, T. Matsuo and H. Suga, *J. Incl. Phenom. Molec. Chem.*, **9**, 243 (1990).
T. Matsuo, M. Sekii, H. Suga, N. Nakamura and H. Chihara, *Z. Naturforsch.*, **45a**, 519 (1990).

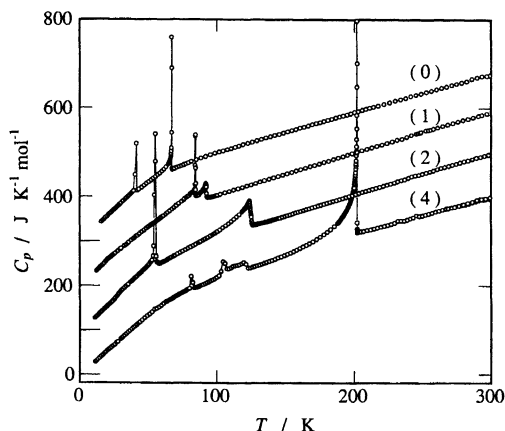


Fig.1 Molar heat capacities of thiourea inclusion compounds encaging CCl_4 (0), CBrCl_3 (1), CBr_2Cl_2 (2) and CBr_4 (4).

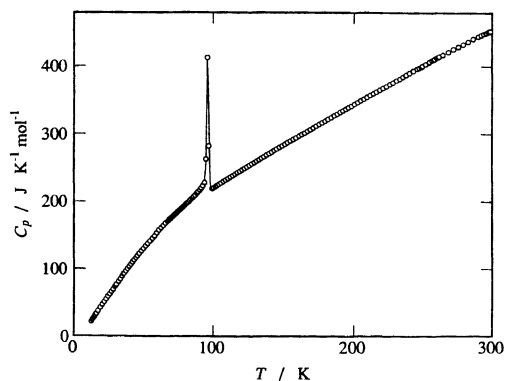


Fig.2 Molar heat capacities of thiourea inclusion compounds encaging C_2Cl_6 .

M. Sekii, T. Matsuo, H. Suga, *J. Thermal Analysis*, in press (1992).

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).

水谷祥之, 松尾隆祐, 菅 宏, 第28回熱測定討論会(東京), 3111B (1992).