



Title	低温蒸着水和混合物のアニール効果
Author(s)	中山, 尋量
Citation	大阪大学低温センターだより. 1994, 88, p. 1-4
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/12118">https://hdl.handle.net/11094/12118</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 低温蒸着水和混合物のアニール効果

理学部 中山尋量 (850—5779)

## 1. はじめに

室温で気体や液体状態をとる簡単な分子の中には水と結合して包接水和物をつくるものが多く知られている。これらの包接水和物では、氷の結晶構造と同様に水素結合によって水分子が格子をつくり、その隙間(cage)にゲスト分子が包接される。図1に示すように容積の異なる3種類の隙間がある。この図で白丸は酸素原子、棒は水素結合を表す。隙間の記号は酸素原子でできる多面体で表し、例えば $5^{12}$ は正五角形12個で構成される12面体であることを示している。包接水和物には、二つの構造の存在が知られている<sup>1)</sup>。Structure I は、 $5^{12}$ と $5^{12}6^2$ の隙間からできていて、比較的小さな分子 ( $d < 5.9 \text{ \AA}$ ) を包接する。一方、Structure II は、 $5^{12}$ と $5^{12}6^4$ の隙間からできていて、比較的大きな分子 ( $5.9 \text{ \AA} < d < 7 \text{ \AA}$ ) を包接する。

これまで100種類を越える包接水和物が報告されており、1950年ごろから精力的に研究が行われている。特に、ゲスト分子の運動状態や相転移現象については、X線構造解析、NMR、中性子回折、誘電率などさまざまな手段を用いて、かなりのところまで研究が進んできた<sup>2)</sup>。しかしながら、包接水和物の安定性や形成過程の問題、たとえば包接水和物形成に必要な要因はなにかとか、どういうプロセスを経て包接水和物になるのかといった疑問に答える研究は少ない。そこで、こういった包接水和物の存在に関する基本的な問題への回答の足がかりとして、これまでにない新たな包接水和物の合成法、すなわち、ゲスト分子と水の混合物を低温に冷やした銅基板上に凝結させる方法で合成した混合物が、どのように包接水和物に変化してゆくかを調べた。

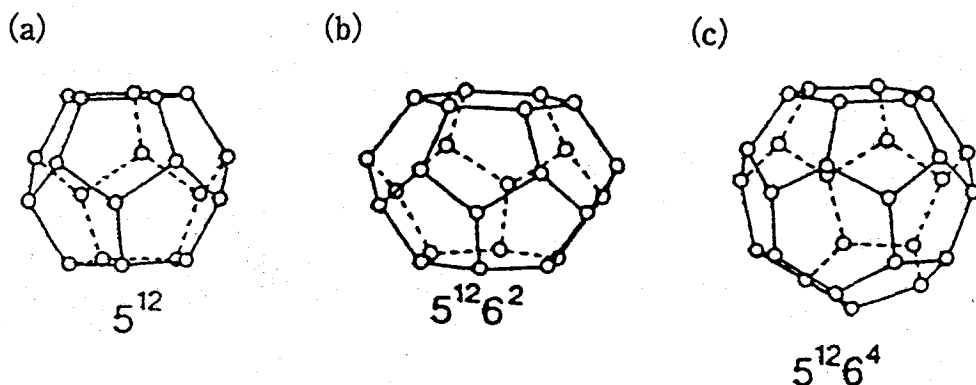


図1 包接水和物の隙間の構造(a) $5^{12}$ (b) $5^{12}6^2$ (c) $5^{12}6^4$ .

## 2. 水和混合物の作製と実験方法

水とキセノンの混合比10:1、5:1、1:1、1:2、1:5の試料を次のように準備した。ヘリウム循環型冷凍機のcold fingerに厚さ4 mm程度の銅基板を付け、水蒸気とキセノンの混合ガスを15 K付近（最低到達温度）で凝結させた。水蒸気とキセノンガスの流量は、精密バルブで制御し、合成した試料は77 Kで保存した。

目的の温度に10分間保つことによって試料をアニールし、X線回折および $^{129}\text{Xe}$  NMRをそれぞれ90 Kと77 Kで測定した。

## 3. 包接水和物への変化

合成した混合物は、混合比1:5の試料を除き均一なアモルファスに見られる粉末X線回折パターンを示す。固体キセノンや水のピークは現れなかった。このことは、試料が相分離して水や固体キセノンを生じることもなく、均一なアモルファス状の混合物を形成していることを示している。この試料をアニールしてゆくと（図2）140 Kで結晶化する。同じ条件でつくった単一組成のアモルファス状の水は、140 Kで準安定状態の立方相に転移し、さらに温度を上げてゆくと200 Kで正方相に転移して安定化する<sup>3)</sup>。凝結した水の立方相は、 $26.3, 28.0, 46.6, 55.4^\circ$  ( $2\theta$ ) に回折ピークを示す。図2では、\*印に対応する。したがって、混合物試料は140 K以上でアニールするとアモルファス状の水と同様に立方相氷を生じる。立方相の水であることは、190 K以上で正方相の回折ピーク（\*\*）が成長してくることからも確認できる。残りのピークが、Structure I の包接水和物に帰属できる。キセノンは、通常の合成法（ガスと氷をまぜて加圧する）でもStructure I の包接水和物を生じることから、この合成法でも同じ構造のものが得られることがわかった。この水和物は、210 K付近から分解を始める。

次に $^{129}\text{Xe}$  NMRで包接水和物の生成過程を観察した。 $^{129}\text{Xe}$ のケミカルシフト値は、まわりの環境に非常に敏感で、隙間にとりこまれたキセノンは、隙間の容積に比例したケミカルシフト値を示す。キセノンの包接水和物のスペクトルでは、 $5^{12}$ と $5^{12}6^2$ の隙

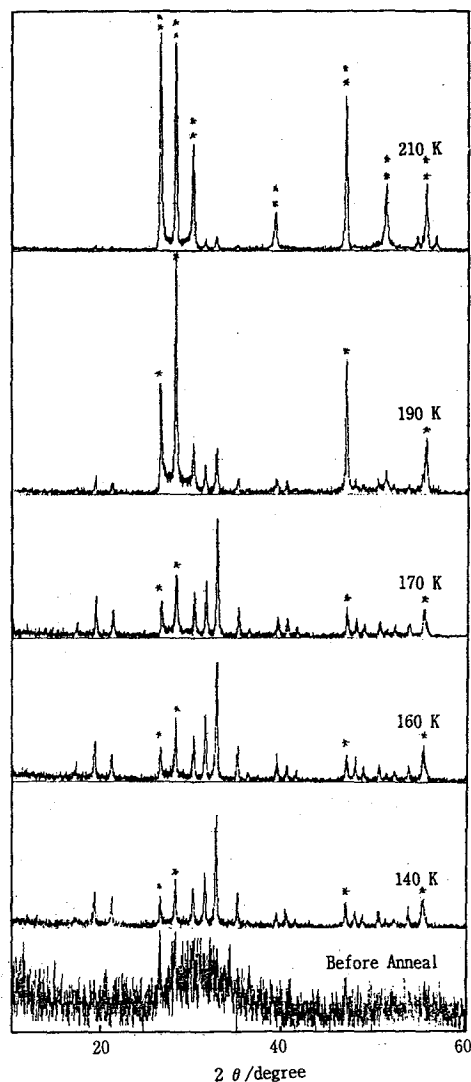


図2 キセノンと水の低温蒸着混合物（混合比1:1）の粉末X線回折パターン（Cu K $\alpha$ ）のアニール温度依存性。

間にとりこまれたキセノンは別々のところにピークを与える<sup>4)</sup>。つまり、2種類のキセノンが区別できる。アニール前の試料は、混合比1:5の混合物を除き非常に幅広いスペクトルのみを示す。これは、混合物が、均一なアモルファスを形成しており、相分離した固体キセノンなどが存在しないことを示し、粉末X線回折の結果と一致している。この試料をアニールしてゆくと145 K付近から包接水和物のキセノンのスペクトルが現れ始める(図3)。-85 ppmと-190 ppmのピークはそれぞれ $5^{12}$ と $5^{12}6^2$ の隙間のキセノンのスペクトルである。このスペクトルは、キセノンとそのまわりの水分子のプロトンとの交差分極(CP)を利用してキセノンの信号を増幅している。したがって、プロトンとの相互作用のない固体キセノン(0 ppm)は原理的に観測できない。つまり、水の格子に取り込まれたキセノンのみを選択的に観測していることになる。アニール温度を上げてゆくと、包接水和物のキセノンのスペクトルが成長し、185 Kでア

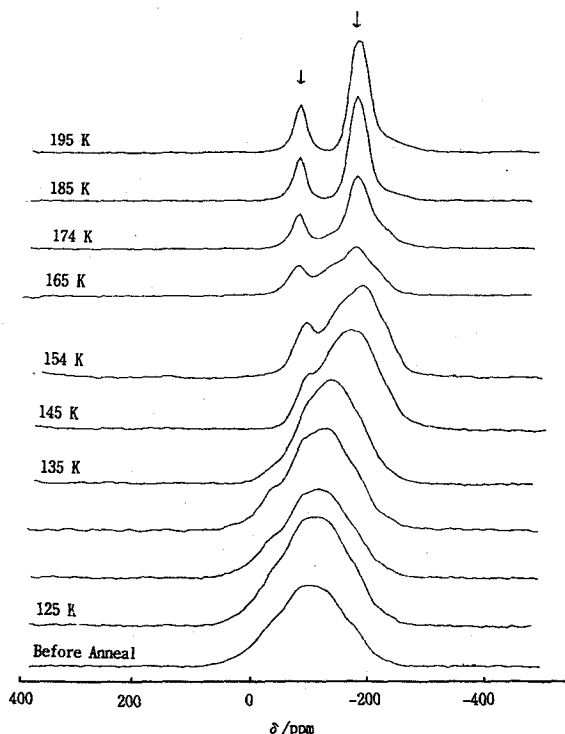


図3 キセノンと水の低温蒸着混合物(混合比1:1)の $^{129}\text{Xe}$  NMRのCPスペクトルのアニール温度依存性。

モルファス部分が消失する。この温度での二つのピークの強度比は、すべての隙間に1個ずつキセノンがとりこまれた場合に対応する。余ったキセノンは固体キセノンを形成する。185 Kでの二つのピークおよびアニール前のピークをそれぞれ $5^{12}$ 、 $5^{12}6^2$ の隙間およびアモルファス部分のキセノンによる標準スペクトルとし、125 Kから175 Kまでのスペクトルを3成分に分解した。各アニール温度での $5^{12}$ と $5^{12}6^2$ 隙間に存在するキセノンの量の比は、最終的にすべて包接水和物に変化したときの1:3にはほぼ等しい。このことは、包接水和物が生成してゆく過程で $5^{12}$ の隙間と $5^{12}6^2$ の隙間のどちらかに優先的にキセノンが入るというわけではなく、 $5^{12}$ の隙間に1個キセノンがいれば、そのまわりの $5^{12}6^2$ の隙間3個にそれぞれキセノンが入っていくことをしめしている。

#### 4. まとめ

低温(18 K)で凝結させたキセノンと水の混合ガスは、均一なアモルファス状の混合物を形成することがわかった。この混合物が、140 K付近で包接水和物に変化することを初めて見いだした。その構造は、氷とキセノンガスを混合、加圧して得られるこれまでの合成法のものとは一致する。X線回折の結果から、この140 Kでの転移過程で立方相氷の存在が包接水和物の形成に不可欠であることがわかった。通常の合成法でStructure IIの包接水和物を形成する六フッ化硫黄<sup>5)</sup>と包接水和物の存在が知られてい

ないメタノール<sup>6)</sup>について行った同様の実験の結果もこの結論を支持している。さらに、<sup>129</sup>Xe NMRにより変化の過程で、5<sup>12</sup>と5<sup>13</sup>6<sup>2</sup>隙間に1:3の割合で順次キセノンが取り込まれていくことが明らかになった。つまり、二つの隙間に均一にキセノンが取り込まれることによってこの構造が安定化し、包接水和物が形成されていくことが明らかになった。

この研究は、National Research Council of CanadaのJ.S. Tse, D.D. Klug, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester氏との共同研究である。

## 参考文献

- 1) J.A. Ripmeester and C.I. Ratcliffe, J. Phys. Chem., **94**, 8773 (1990).
- 2) D.W. Davidson and J.A. Ripmeester, Inclusion Compounds III; J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, Eds.; Academic Press: London, 69 (1984).
- 3) E. Mayer and R. Pletzer, J. Chem. Phys., **80**, 2939 (1984).
- 4) J. A. Ripmeester, C.I. Ratcliffe and J.S. Tse, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **84**, 3731 (1988).
- 5) H. Nakayama, J.S. Tse, D.D. Klug, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, to be submitted.
- 6) H. Nakayama, J.S. Tse, D.D. Klug, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, to be submitted.

## 保 安 組 織 表

低温センターで寒剤液化・供給業務を行なっていくにあたっては、高圧ガス取締法により、以下の保安管理のための組織を設けることが義務づけられています。

	吹 田 分 室	豊 中 分 室
保安総括者	園 田 昇 (工学部長)	櫛 田 孝 司 (理学部長)
〃 代理	濱 口 智 尋 (副センター長)	都 福 仁 (センター長)
保安技術管理者	百 瀬 英 毅	徂 徠 道 夫
〃 代理	岡 田 東 一	松 尾 隆 祐
保安係員 (機械)	脇 坂 義 美	鷹 岡 貞 夫
代理	牧 山 博 美	石 塚 守
保安係員 (化学)		松 尾 隆 祐
		稲 葉 章

(平成6年10月現在)