

Title	包接水和物における水素結合系の秩序化
Author(s)	山室, 修
Citation	大阪大学低温センターだより. 61 P.18-P.22
Issue Date	1988-01
Text Version	publisher
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/4254">http://hdl.handle.net/11094/4254</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

# 包接水和物における水素結合系の秩序化

理学部 山室 修 (豊中4202)

## 1. はじめに

包接水和物は、直径が 380 ~ 700pm の種々のゲスト分子が、水分子の作るホスト格子に取り込まれてできる包接化合物の一種である。現在知られているゲスト分子は、希ガスから有機物まで 120種類以上にもものばり、それらの包接水和物に関する研究が、基礎・応用の両面で活発に行われている。<sup>1,2)</sup> 近年、天然ガスの包接水和物がカナダやソビエトのツンドラ地帯に大量に埋蔵されていることがわかり、新しいエネルギー資源としても注目を集めている。

図1の左側に、ホスト格子を形成する基本となる3種類の多面体ケージを示した。丸が酸素原子を、棒線が水素結合を表わしている(プロトンは省略)。ゲスト分子はこのケージの中に1個ずつ包接される。そして、このケージが矢印のように組み合わさると、右側に示したI型またはII型のホスト格子ができる(矢印の上の数字は単位胞あたりのケージの数)。ごく最近、700pm以上のゲスト分子が新しい構造のホスト格子に包接されることが発表されたが、<sup>3,4)</sup> 700pm以下のほとんどの分子は、このI型かII型のどちらかのホスト格子に包接されることが知られている。

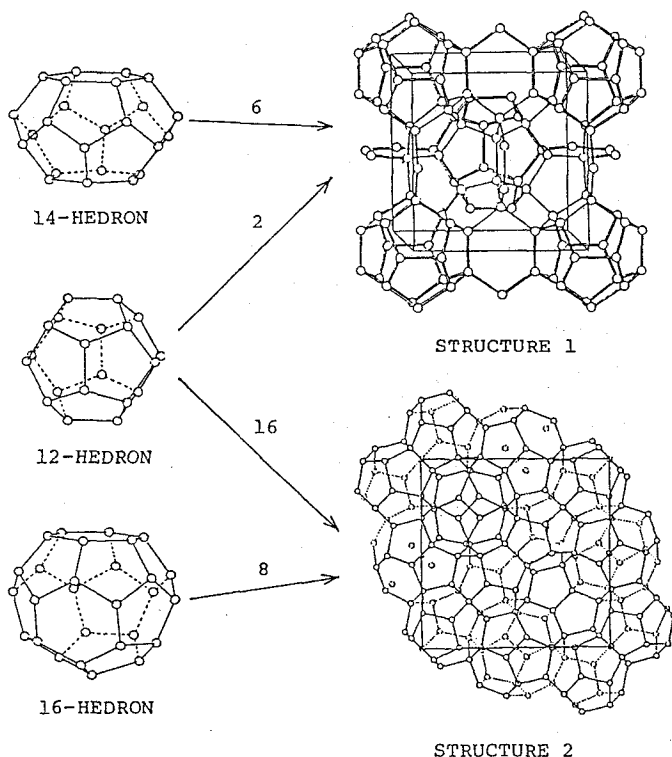


図1 包接水和物のケージとホスト格子の構造

我々が包接水和物に目を付けたのは、このホスト格子が、氷と同様に、プロトン配置に関して乱れた3次元水素結合系を形成しているからである。氷のプロトン秩序化は、歴史のある重要なテーマであったが、氷とはトポロジカルに、あるいは対称性において異なる包接水和物ホスト格子のプロトン秩序化は、氷の問題の理解を深める意味でも非常に興味深い。本稿では、この観点から行った数種の包接水和物の熱容量測定の結果を紹介したい。なお、包接水和物の極低温からの熱容量測定は、現在までほとんど行われていない。

## 2. 包接水和物の熱容量

数あるゲスト分子の中から、我々が最初に選んだのは、I型からXeとエチレンオキシド(EO)、II型からArとテトラヒドロフラン(THF)の合計4種類である。これはArとXeが球形分子、EOとTHFが極性分子という対照的な関係にあり、ゲストの影響を調べるのに最適であると考えたからである。EOとTHFの水和物は、当量の溶液を冷却して結晶化させることにより比較的容易に作る事ができるが、ArとXeの水和物は、加圧したガス(Arは200 MPa、Xeは3 MPa)と水を高压カロリメータ<sup>9)</sup>の試料容器内で約1ヶ月反応させることにより合成した。各試料の組成は、それぞれXe・6.18H<sub>2</sub>O、EO・6.86H<sub>2</sub>O、Ar・5.67H<sub>2</sub>O、THF・16.64H<sub>2</sub>Oである。これらの組成は、Arは16面体ケージと12面体ケージの両方に、THFは16面体ケージのみにはほぼ完全に包接されているが、XeとEOは14面体ケージにはほぼ完全であるが、12面体ケージには不完全にしか包接されていないことに対応する。

図2にI型のXe<sup>6)</sup>とEO<sup>6)</sup>の、図3にII型のAr<sup>7)</sup>とTHF<sup>8)</sup>の包接水和物の熱容量(水1モルあたり)を示す。すべての試料において、プロトンの秩序化相転移は現れなかった。しかしTHFとEOでは、ともに85K付近に顕著な熱容量のジャンプが観測された。これは、六方晶水<sup>9)</sup>や立方晶水<sup>10)</sup>で見られたのと同様の、プロトン系の短距離秩序が始まったばかりの段階でプロトン再配向運動が凍結してしまうために起こるガラス転移現象である。ここで興味深いのは、XeとArの水和物ではガラス転移さえ観測されなかったことである。両水和物のプロトン再配向運動の緩和時間は、THFやEOのそれとほとんど変わらないので、この違いはXeやArの水和物のプロトン系が85K付

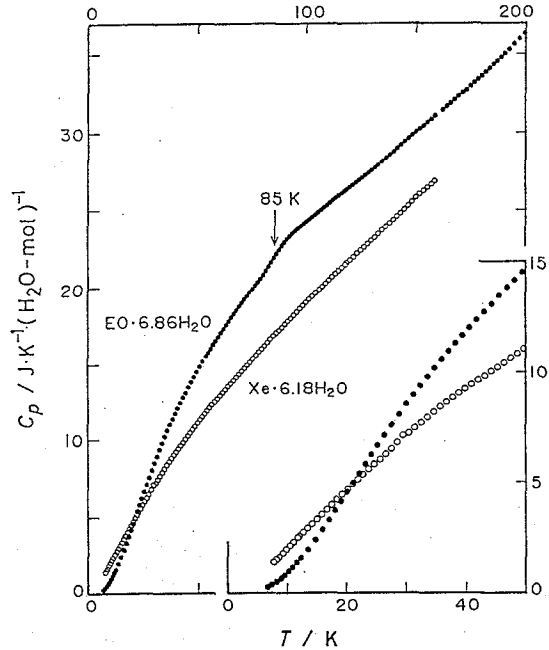


図2 I型包接水和物(Xe, EO)の熱容量

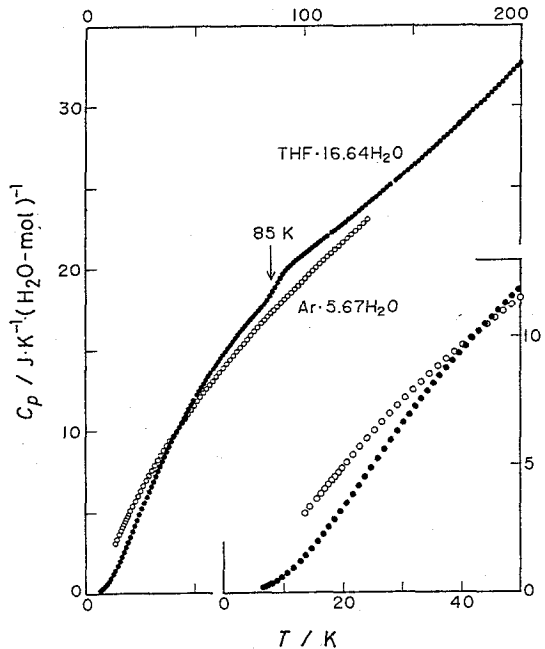


図3 II型包接水和物(Ar, THF)の熱容量

近ではまだ短距離秩序さえ起こしていないことを意味している。ゲストのプロトン系への影響は、短距離秩序の段階から既に存在した。図4は、ガラス転移の高温側の過剰熱容量を取り出したものである。プロトン系の短距離秩序が冷却とともに進行していく様子がよく表われている。格子がI型とII型で全く異なるにもかかわらず、よく似た温度依存性を示すのは非常に興味深い。

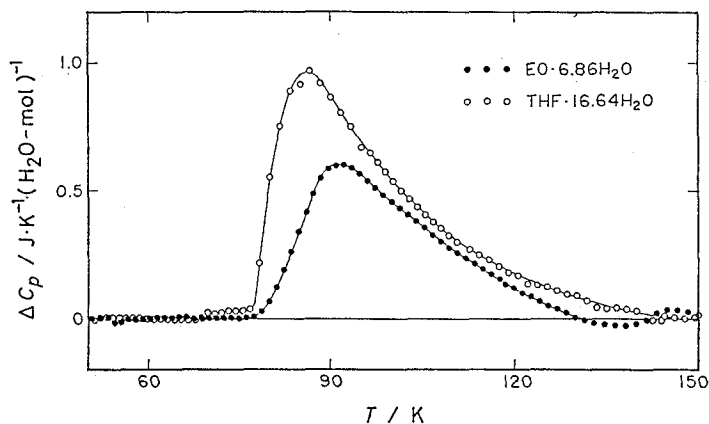


図4 EO水和物とTHF水和物の過剰熱容量

### 3. KOHドーピングによる相転移の誘起

プロトンの秩序化は再配向運動の緩和時間を短くしてやりさえすれば、低温でさらに進行するはずである。この発想の基に、田島らは数年前、六方晶氷に微量の水酸化アルカリをドーピングすることにより、プロトン再配向運動を活性化し、72Kに秩序化相転移を観測することに成功している。<sup>11,12</sup> 今回、このドーピングを最も安定で生成の容易な THF水和物に適用した。

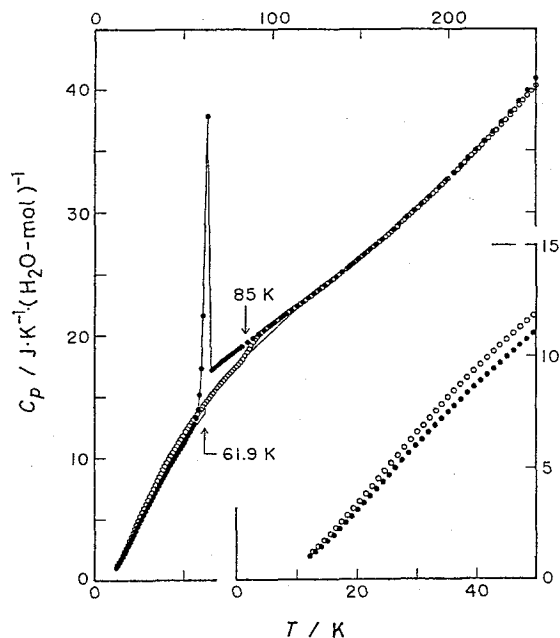


図5 THF水和物の熱容量  
○：純試料，●：KOHドーピング試料 ( $x = 1.8 \times 10^{-4}$ )

図5はKOHを水に対して  $1.8 \times 10^{-4}$  モル分率ドーピングしたTHF水和物の熱容量を純試料の熱容量とともにプロットしたものである。純試料のガラス転移点以上では、両者の熱容量は完全に一致しているが、ドーピング試料では62Kに一次相転移が出現した。<sup>13</sup> この転移のエントロピーは  $2.36 \text{ J K}^{-1} (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{mol})^{-1}$  であった。図6に転移の過剰熱容量を田島らによる六方晶氷の相転移の過剰熱容量とともに示す。高温側に大きな裾をもつ一次転移という点で、両者の  $\Delta C_p$  は非常によく似ている。転移がKOHで誘起されたことを考え合わせれば、THF水和物の相転移がホスト格子内のプロトン秩序化に関係していることはまず間違いない。

62Kの相転移にゲストがどのような影響を及ぼしているかは非常に興味深い。注目すべきは、図5において転移点の下でドーブ試料の $C_p$ が純試料の $C_p$ よりかなり小さくなっていることである。この温度域では、純試料のプロトン系は既に凍結しているので、 $C_p$ の差はプロトン系以外のモードに帰属しなければならない。六方晶氷ではこのような $C_p$ の差が見られなかったことから、この差がゲスト分子の運動状態の変化によることは十分考えられる。

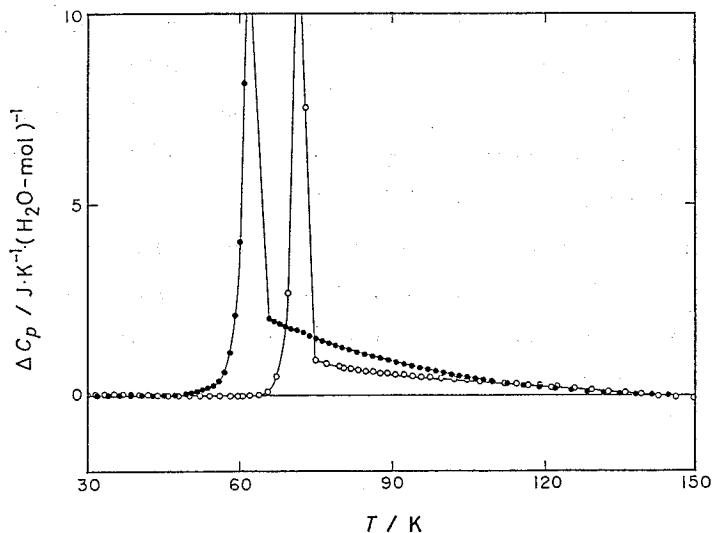


図6 KOHドーブ試料の過剰熱容量  
○：六方晶氷 ( $x = 1.8 \times 10^{-3}$ ),  
●：THF水和物 ( $x = 1.8 \times 10^{-1}$ )

62Kと0Kの間の $C_p$ の差によるエントロピーは $0.83 \text{ J K}^{-1} (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{mol})^{-1}$ である。したがって、62Kの相転移でプロトン系が獲得した分は、 $2.36 - 0.83$ で $1.53 \text{ J K}^{-1} (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{mol})^{-1}$ になる。どちらの値も相転移の微視的機構を反映しているはずであるが、現在のところまだ納得のいく説明は得られていない。

#### 4. おわりに

純試料でプロトン系の短距離秩序化（ガラス転移）が、KOHドーブ試料で秩序化相転移が、ともに初めて見出された。そして同時にそれらの秩序化に及ぼすゲストの影響が決して小さくないことがわかった。今後は、ゲスト分子を変えたデータを蓄積していくとともに、ドーブ試料の相転移の機構を明らかにするため、構造解析や誘電率測定などの多面的な実験を行う予定である。

#### 参考文献

- 1) D. W. Davidson, "Water," Vol.3, ed., F. Frank, Plenum Press, New York(1973).
- 2) J. A. Jeffrey, "Inclusion Compounds," Vol.1, ed., J. L. Atwood, J. E. Davies, and D. D. MacNichol, Academic Press, London(1984).
- 3) J. A. Ripmeester, J. S. Tse, C. I. Ratcliffe, and B. M. Powell, *Nature*, 325, 135 (1987).
- 4) D. W. Davidson, S. R. Gough, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, and J. S. Tse, *J. Phys.(Paris), Colloq.*, C1 suppl., au no. 3, 48,537(1987).
- 5) O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo, and H. Suga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 1269 (1987).
- 6) 山室修, Paul Handa, 小国正晴, 菅宏, 第23回熱測定討論会(広島), 1106A(1987).

- 7) 山室修, 小国正晴, 松尾隆祐, 菅宏, 第21回熱測定討論会(札幌), 3120A(1985).
- 8) O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo, and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids*, in press.
- 9) O. Haida, T. Matsuo, H. Suga, and S. Seki, *J. Chem. Thermodyn.*, **6**, 815(1974).
- 10) O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo, and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids*, **48**, 935 (1987).
- 11) Y. Tajima, T. Matsuo, and H. Suga, *Nature*, **299**, 810(1982).
- 12) Y. Tajima, T. Matsuo, and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids*, **45**, 1135(1984).
- 13) O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo, and H. Suga, *Solid State Commun.*, **62**, 289 (1987).

「低温センターだより」のバックナンバーの残部があります。

索引 (p. 25に掲載) に関心のある記事が見つかったら、遠慮なく奥書きの  
低温センター吹田・豊中分室のいずれかへお尋ね下さい。