

エチレンオキシド包接水和物のガラス転移

Ⅱ型の最も生成が容易で代表的な包接水和物が、テトラヒドロフラン (THF) 水和物であるとすれば、Ⅰ型の代表はエチレンオキシド (EO) 水和物でしょう (Ⅰ型、Ⅱ型の構造については本レポートNo.7を参照)。Ⅰ型は、ホスト格子の単位胞に6個の14面体ケージと2個の12面体ケージをもちますが、EO分子は、すべての14面体ケージと約30%の12面体ケージに包接されます。これは、 $\text{EO} \cdot 6.87\text{H}_2\text{O}$ の組成に対応しています。

Ⅱ型のTHF水和物では、水分子の再配向運動が凍結するガラス転移が85Kに観測されていますが、Ⅰ型のEO水和物では、水分子は低温でどのように振舞うのでしょうか。この疑問に答えるため、私たちは、EO水和物の熱容量を断熱型熱量計を用いて6～300Kの温度域で測定しました。

図1は、EO水和物の熱容量を水1モル当りについて示したものです。284.1Kの大きなピークは、EO水和物の一致溶解解です。それ以外に、208Kと217K、それに良く見ると160Kにも小さなピークが見られますが、これらはEOが加水分解してできたエチレングリコールとジエチレングリコール、そしてEO自身と水の共溶解解です。これらの不純物の量は、融解エンタ

ルピーから考えて、すべてEO水和物の0.2%以下であり、ほとんど問題ありません。この図で最も注目したいのは、90K付近の熱容量のジャンプです。これは、THF水和物の85K付近に観測されたものと同じ、水分子の再配向運動凍結によるガラス転移と考えられます。

図2は、90Kの熱異常の付近を拡大したエンクラティエー (C_p/T) の図(上)と、対応する測

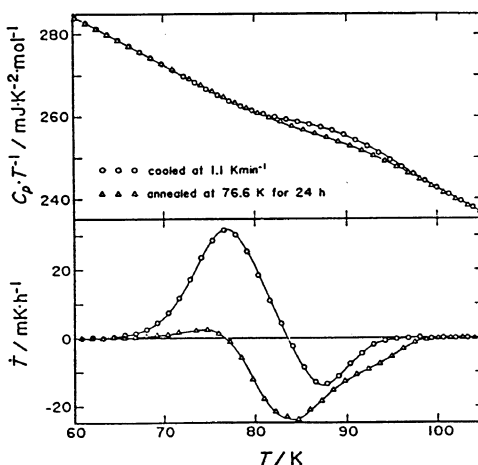


Fig. 2 Enclatry (upper) and the corresponding temperature drift rate (lower) of $\text{EO} \cdot 6.86\text{H}_2\text{O}$.

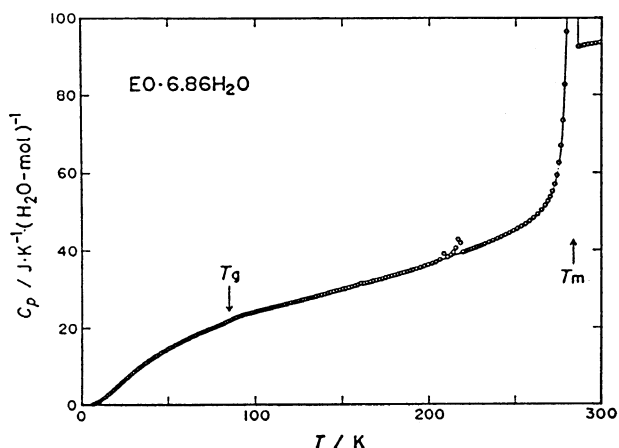


Fig. 1 Heat capacity of $\text{EO} \cdot 6.86\text{H}_2\text{O}$.

定中の自発的溫度ドリフト速度です。○印は急冷試料、△印は76.6Kでアニールした試料を表しています。一見、THF水和物と同じ普通のガラス転移に見えますが、良く見ると奇妙なことに気がきます。普通は、ドリフトが正から負に変化する温度で、 C_p が立ち上がるのですが、この図では、全然そうはなっていません。また、立ち上がりあまりにブロードなのも異常です。これらを説明するには、水分子

の再配向運動の緩和時間に広い分布を考えるしかありません。この原因としては、I型水和物が対称性の悪い14面体ケージをもつこと、EO分子が包接されている14面体ケージと空の14面体ケージが存在することが挙げられます。またEO分子はTHF分子に比べてかなり窮屈に包接されているため、水分子がゲスト分子の影響を受け易いことも関係しているでしょう。

図3は、ガラス転移近傍の自発的温度ドリフト速度から計算した、平均的な緩和時間のアレニウスプロットです。低温側の直線的な部分の傾きから求めた実効的な活性化エンタルピーは、THF水和物とほぼ同じ19.7 kJ mol⁻¹になりました。高温側で直線からはずれるのは、緩和時間の分布に関係していると思われます。

ここまでは、水分子の運動について述べてきましたが、次に、水分子の配向の短距離秩序に関係する平衡熱容量について、THF水和物と

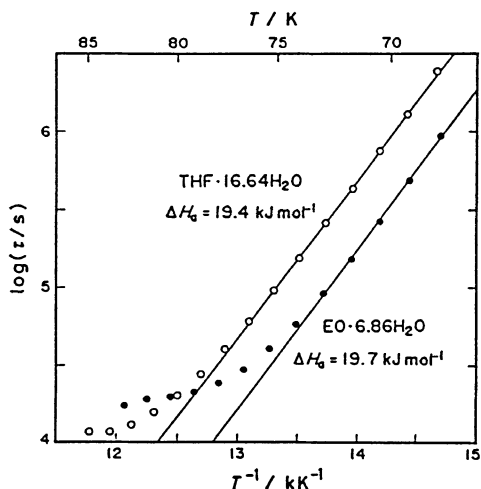


Fig. 3 Arrhenius plots of the enthalpy relaxation times of EO·6.86H₂O(●) and THF·16.64 H₂O(○).

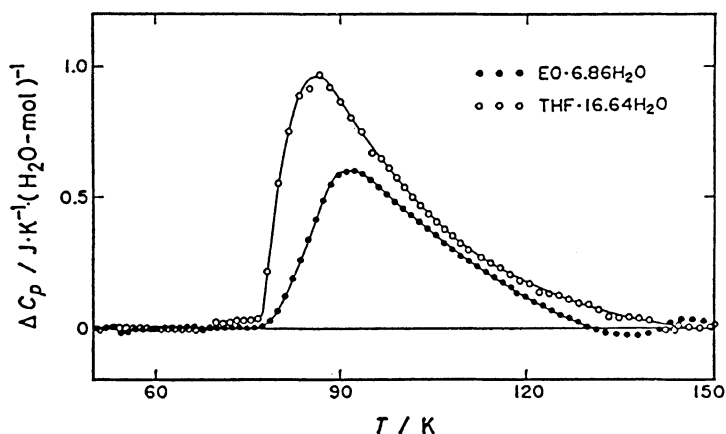


Fig. 4 Excess heat capacities of EO·6.86H₂O(●) and THF·16.64 H₂O(○).

比較してみました(図4)。ベースラインはどちらも、熱異常がないと考えられる85K以下と140K以上を3次式で結ぶことにより見積りました。THF水和物の方がやや大きな ΔC_p をもちますが、どちらも冷却と共に ΔC_p が大きくなっていく様子は、非常に良く似ています。

以上の結果をまとめると、緩和時間に大きな分布が見られたものの、EO水和物の水分子の再配向運動は、緩和時間の絶対値、活性化エン

タルピー、過剰熱容量に関して、THF水和物と非常に良く似ていることが分かりました。ホストの構造が異なるにもかかわらず、このような類似が見られたことは、とても興味深いことです。

参考文献

O. Yamamuro, Y. P. Handa, M. Oguni and H. Suga, *J. Incl. Phenom.*, in press.