

アセトン包接水和物の相転移とガラス転移

私たちは数年前から包接水和物の熱的性質について研究してきました（本レポートNo.7-9参照）。包接水和物の構造で非常に特徴的なことは、ホスト格子の水分子とゲスト分子の両方に配向無秩序を持つことです。これらの無秩序が低温でどのように秩序化、あるいは凍結するかは非常に興味深いことです。表1にこれまでに熱容量測定を行った Ar, Kr, Xe, エチレンオキシド (EO), テトラヒドロフラン (THF) の包接水和物についての結果を示します。この表から明らかなように、ゲスト分子とホスト格子中の水分子の秩序化の仕方には強い相関があり、ゲスト分子により異なります。以前から、私たちはこれらの秩序化に影響を及ぼすゲスト分子の性質として、極性やファンデルワールス半径に注目してきました。今回は極性とファンデルワールス半径の両方ともが、これまでのゲスト分子よりも大きいアセトンをゲストとする包接水和物の熱容量を、純粋な試料と KOH を微量（モル分率 1.8×10^{-4} ）ドープした試料について測定しました。なお、KOH は水などで水分子の再配向運動を活性化することが知られ

ています。

図1に純粋なアセトン水和物（○）と KOH をドープしたアセトン水和物（●）の、水 1 モル当りの熱容量を示します。まず純試料では、86K に C_p のとびを持つガラス転移が新たに見出されました。この温度は水分子再配向運動の誘電緩和時間の補外値が 10^3 s になる温度とほぼ一致していますので、ガラス転移が水分子の配向の凍結によることは間違いありません。さらに THF や EO のガラス転移でも同様であることから、包接水和物のガラス転移はホスト格子の水分子再配向運動の凍結に関する一般的現象であるようです。

さて、ドープ試料においては、46.6K に今までにまったく知られていなかった一次相転移を観測しました。ドープ試料の相転移の高温側の C_p は純試料のガラス転移点以上の C_p とほぼ一致します。この結果は、KOH のドープにより水分子の再配向運動が活性化されたために 86K での凍結を免れ、実験室の時間スケールで秩序化相転移を実現したものとして解釈することができます。

Table 1 Results of the previous calorimetric study of some clathrate hydrates.

ゲスト	構造	$\frac{r_{vdw}}{\text{pm}}$	$\frac{\mu}{\text{debye}}$	純試料	KOHドープ試料 ($X=1.8 \times 10^{-4}$)
A r	II	380	0	熱異常なし	ガラス転移
K r	II	400	0	熱異常なし	——
X e	I	440	0	熱異常なし	——
E O	I	520	1.90	ガラス転移	——
T H F	II	590	1.63	ガラス転移	相転移
Acetone	II	630	2.88	?	?

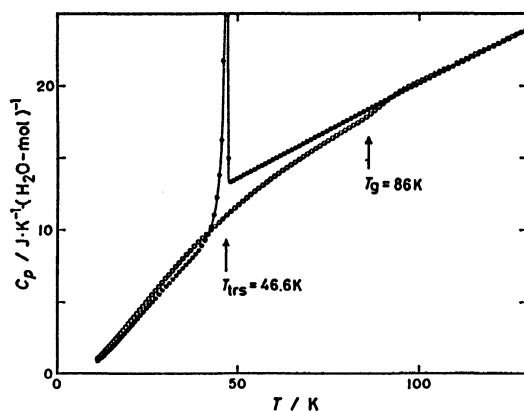


Fig. 1 Heat capacities of acetone hydrate. ○ : Pure, ● : doped with KOH ($x = 1.8 \times 10^{-4}$)

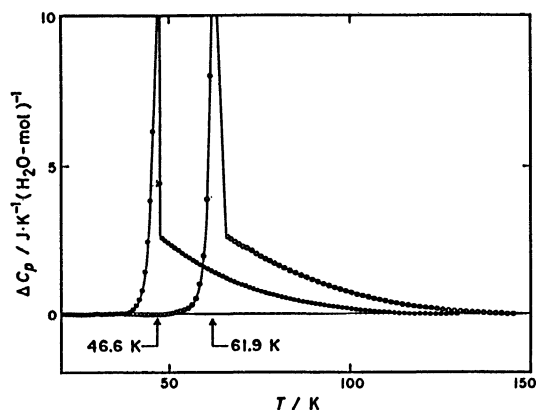


Fig. 2 Excess heat capacities due to the transitions of KOH ($x = 1.8 \times 10^{-4}$)-doped acetone (●) and THF (○) hydrates.

この相転移の過剰部分を取り出すために、転移の影響がないと考えられる35 K以下と120 K以上のデータを3次式でフィットしてベースラインを決めました。図2にアセトン水和物の過剰熱容量(●)を、以前に測定したTHF水和物のそれ(○)と共に示しました。なお、このTHF水和物の過剰熱容量の計算において比較を第一に考え、アセトン水和物と同じ方法でベースラインを決めました。アセトン水和物の相転移の形はTHF水和物とよく似ています。転移の高温側の長い裾は短距離秩序が発生することによるものです。転移温度についてはTHF水和物では61.9 Kであるのに対し、アセトン水和物では46.6 Kと約75%となっています。また、図2の過剰熱容量から計算した水1モル当りの転移エントロピーは、アセトン水和物が 2.48 JK^{-1} 、THF水和物が 2.56 JK^{-1} となります。ゲスト分子が違うのに、これらの値がほぼ一致するのは共通の基盤によるものと言えましょう。

これら二つの相転移とゲスト分子の性質の関係について考えてみましょう。THF水和物では、ゲスト分子とホストの水分子が同時に相転移点で秩序化することがわかっています。過剰

熱容量や転移エントロピーを考えると、アセトン水和物の相転移もTHF水和物の場合と同様に起こると考えられます。また、双極子間相互作用が転移温度を決めると仮定しますと、一般に双極子間相互作用が強いほど低温相が安定化し、従って転移温度は高くなります。ところが、実際はそれに反して、THFよりも極性が大きいアセトンの水和物の方が相転移温度は低いという不思議な結果となりました。相転移温度を考えるに当たっては、双極子間相互作用のみならず、ゲストの酸素原子とホストのプロトンとの間の水素結合や、両者における低温相での水素原子配置の違いなども考慮する必要があるのかも知れません。今後は、これまでの試料の構造解析等も、他の包接水和物の熱力学的研究と同時にやっていく予定です。

参考文献

倉富直行, 山室 修, 菅 宏, 分子構造総合討論会(札幌), 3C05 (1989).

O. Yamamuro, N. Kuratomi, T. Matsuo and H. Suga, *Solid State Commun.*, in press.