

## トリメチレンオキシド(TMO)Ⅱ型包接水和物の相転移 ——包接水和物の相転移はどこまで解明されたか?——

包接水和物は水分子が作るホスト格子の中に種々のゲスト分子が包接されてできる包接化合物の一種です。この化合物の最も大きな特徴は、水分子とゲスト分子の両方が配向の無秩序を持つことです。水分子の配向無秩序の代表例は氷ですし、ゲストの配向無秩序はヒドロキノンやチオ尿素などの包接化合物で知られています。包接水和物はこの二つが結合した系といえるでしょう。二種類の無秩序の低温での秩序化過程、およびそれらの相関を明らかにすることが私たちの研究の目的です。

包接水和物については、私たちが研究を始める前に誘電率やNMRなどの実験が多数行われていましたが、秩序化相転移は発見されていませんでした。私たちは、水分子の再配向が100 K付近で凍結することがこの原因であると考え、氷の場合に水分子の再配向運動を活性化することが知られている水酸化カリウムを包接水和物に微量 ( $x=1.8 \times 10^{-4}$  モル分率) ドープしました。私たちが現在熱容量を測定した KOH ドープ試料はアルゴン、テトラヒドロフラン (THF)、アセトンの三種類です。包接水和物のホスト格子には主にⅠ型とⅡ型がありますが、これらはすべてⅡ型の構造をとります。THF とアセトンについて、それぞれ62 Kと47 Kに一次相転移を発見しました。さらに、続いて行われた誘電率測定の結果から、水分子とゲスト分子の両方が相転移で同時に秩序化することが判りました。現在、私たちが興味を持っているのは、相転移の温度やエントロピーなどが、ゲスト分子のどのような性質によって支配されているのかを明らかにすることです。ゲスト分子の大きさや極性に関係があると思われますが、これ以外の分子の性質が重要であるかも知れません。

今回、私たちは KOH をドープしたトリメチレンオキシド (TMO) のⅡ型包接水和物 ( $\text{TMO} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ) の熱容量を測定しました。TMO は、その分子のファンデルワールス直径が THF やアセトンよりも小さく、双極子モー

メントがそれらの中間の値をとることから、ゲスト分子の影響を調べるには格好のゲスト分子だといえます。但し、この結晶は TMO 水溶液と氷との反応によって生成するため、完全に生成するのに非常に長い時間を要します。私たちは断熱カロリメーターの試料容器内で約二ヶ月間、温度を250 Kで保持することにより、ほぼ完全な結晶を生成しました。

図1に TMO 水和物の水1モル当たりの熱容量を、これまでに測定されている THF (○) とアセトン (△) の水和物のデータと共に示し

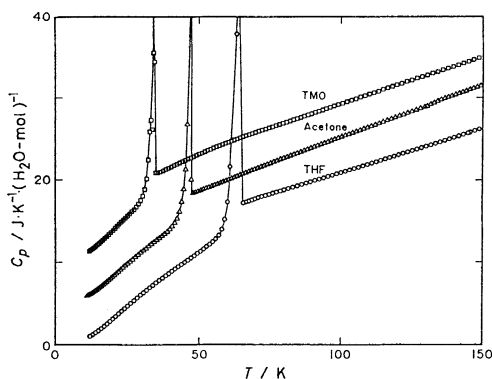


Fig. 1 Heat capacities of some str. II clathrate hydrates.

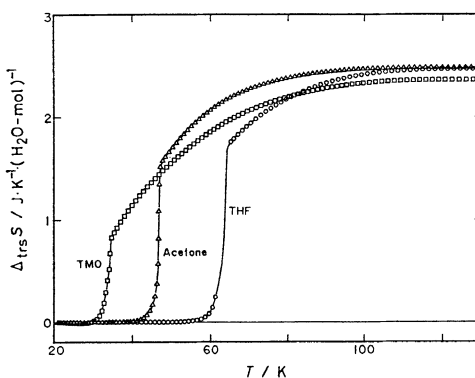


Fig. 2 Transition entropies of some str. II clathrate hydrates.

ます。なお、熱容量の値はそれぞれ  $5 \text{ JK}^{-1} (\text{H}_2\text{O}\cdot\text{mol})^{-1}$  ずつずらしてあります。今回もまた一次相転移が発見されました。相転移温度は THF やアセトンよりかなり低く  $34.5 \text{ K}$  でした。

各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転移点直前までの低温側データと  $120 \text{ K}$  以上のデータを用いてベースラインを決め、転移による過剰エントロピーを計算しました。その温度変化を示したのが図 2 です。得られた水 1 モル当りの転移エントロピーの値は以下の通りです。TMO:  $2.36 \text{ JK}^{-1}$ , THF:  $2.46 \text{ JK}^{-1}$ , アセトン:  $2.48 \text{ JK}^{-1}$ 。転移エントロピーの値は、いずれも約  $R \ln 1.3$  程度であり、六方晶水の配向無秩序によるエントロピー  $R \ln 1.5$  の約 70% です。転移エントロピーは無秩序の程度を表す物理量ですから、三つの水和物の高温相の無秩序状態はほぼ同じであると言えるでしょう。

一方、これらの相転移にゲスト分子が及ぼす影響は、相転移温度や転移エントロピーの獲得様式に現れています。転移温度は最小 (TMO) と最大 (THF) を比較すると 2 倍近く異なっていますし、転移が低温側にある試料ほど高温側の裾でエントロピーを獲得し、一次成分が小さくなる傾向がみられます。

相転移温度とゲスト分子の性質の関係をより定量的に考察するために、図 3 にゲスト分子のファンデルワールス半径 (a 図) と双極子モーメント (b 図) との関係を示しました。これらの値に関して規則的な転移温度の変化が得られることを予測しましたが、実際にはその期待が裏切られる結果となりました。相転移の機構には、ゲスト分子の形に強く依存するようなゲス

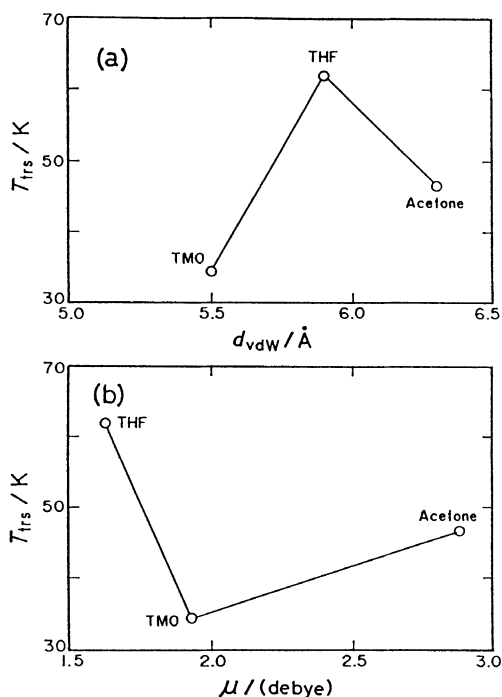


Fig. 3 Transition temperatures of some str. II clathrate hydrates plotted against (a) van der Waals diameters and (b) dipole moments of their guest molecules.

ト・ホスト相互作用が支配的なのでしょうか。また、低温相の水分子の秩序化様式がゲスト分子によって異なる可能性もあります。いずれにせよこれらの謎を解き明かすためには、低温相の構造解析が必要であり、その結果に大きな期待が寄せられています。

#### 参考文献

倉富直行, 山室 修, 松尾隆祐, 菅 宏, 第26 回熱測定討論会(福岡), 3107 A (1990).