

1, 3 - ジオキソラン包接水和物のガラス転移

包接水和物は、水分子で作られるホスト格子の中に、種々のゲスト分子が取り込まれてできる包接化合物の一種です。ホスト格子の種類として現在6種類知られていますが、代表的なものは、I, II, Hの3つです。これらの系では、水分子およびゲスト分子の両方に配向無秩序が観測されます。私達の研究室では、これまでに数種の包接水和物について、熱容量測定、誘電率測定、中性子回折といった手段で、ゲストおよびホストの動的性質や、両者の秩序化過程を調べてきました。水分子の再配向運動を活性化するため、水酸化カリウムを水に対して 1.8×10^{-4} モル分率ドーピングしたテトラヒドロフラン (THF), トリメチレンオキシド (TMO), アセトンのII型包接水和物の熱容量測定では、それぞれ61.9 K, 34.5 K, 46.6 Kに一次相転移が見出されました。しかし、転移エントロピー [いずれも約 $2.4 \text{ J K}^{-1} (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{mol})^{-1}$] の統計力学的解釈など、相転移の機構については、残念ながらほとんどわかっていません。

今回、私達は、1, 3 - ジオキソラン (DXL) をゲスト分子とするII型包接水和物 (KOH モル分率: 1.8×10^{-4}) の熱容量を測定しました。DXL は、THFより酸素が1つ多い五員環構造をしており、THFやTMOといった環状エーテルをゲストとする包接水和物と比較するうえで、非常に興味深いゲスト分子だと言えます。DXL-水二成分系は、一致融解型 (融点270.5 K) の相図に従うので、水和物結晶はセル内の試料を冷却・結晶化させることで簡単に生成しました。

図1にDXL 水和物水1モル当たりの熱容量を示します。THFやTMOをゲスト分子とするII型包接水和物では、KOHドーピング効果により一次相転移が観測されましたが、この系では43 K付近に水分子の再配向運動の凍結によると考えられるガラス転移が観測されました。図2にガラス転移付近の熱容量の拡大図を示します。図中の2本の曲線は、下側が5次の多項式で25~37 K, 120~160 Kのデータを最適化して得た

振動部分の熱容量を、上側は過剰熱容量を直線近似して得た低温側への補外をそれぞれ示しています。この過剰熱容量は、水分子とゲスト分子の短距離秩序化の表れであると考えられます。過剰熱容量を積分して得られた過剰エントロピーは約 $0.9 \text{ J K}^{-1} (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{mol})^{-1}$ で、THFやTMOの転移エントロピーの約4割です。

図3に示した温度ドリフト速度の変化は、それぞれ、急冷試料 (冷却速度毎分約2 K), およびアニール試料 (35 Kで約90時間) のものです (○: 急冷試料, △: アニール試料)。アニール試料では通常のガラス転移の吸熱ドリフトのみが観測されました。これは、図2の過剰熱容量に対応する部分のエンタルピー緩和は進行したけれども、低温相へは転移しなかったことを示しています。従って、転移温度は少なくとも35 K以下に存在すると考えられます。THF包接水和物では、61.9 Kに一次相転移が観測されたのに、炭素が1個酸素に置き換わったDXL包接水和物では、転移が35 K以下になってしまったのは、非常に不思議なことです。一体何が原因で、このような差が現れるのでしょうか。

急冷試料について、図3のドリフト速度と平衡配置エンタルピーとの差 ΔH_c から、次の式を用いて水分子の再配向緩和時間 τ を計算しました。

$$\tau = -\Delta H_c / (d\Delta H_c / dt)$$

そのアレニウスプロットを図4に示します。直線で近似できる部分の傾きから活性化エンタルピーを算出したところ、 8.41 kJ mol^{-1} となりました。これはKOHをドーピングしていないTHF (19.4 kJ mol^{-1}) やアセトン (21.2 kJ mol^{-1}) のII型包接水和物より、むしろKOHをドーピングしたTMO I型包接水和物 (8.67 kJ mol^{-1}) に近い値です。このことから、KOHをドーピングした包接水和物の再配向運動は、ホスト・ゲストの構造によらず、同じような活性化過程で起こっていると考えられます。

今後は、ジオキサン (1, 3 - および 1, 4 -)

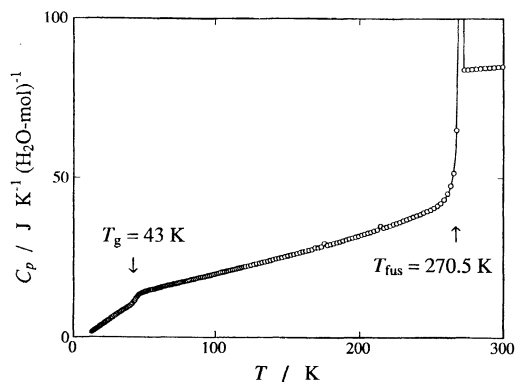


Fig.1 Heat capacity of 1,3-dioxolane(DXL) clathrate hydrate.

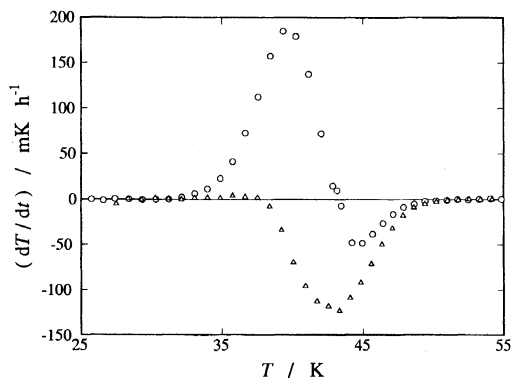


Fig.3 Spontaneous temperature drift rates observed in the way of heat capacity measurement for DXL hydrate.
○:rapidly cooled sample, △:annealed sample.

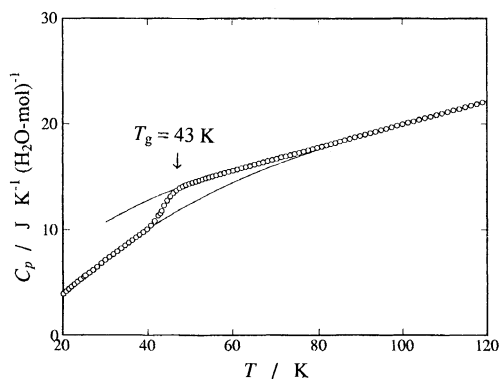


Fig.2 Magnified view of the glass transition in Fig.1

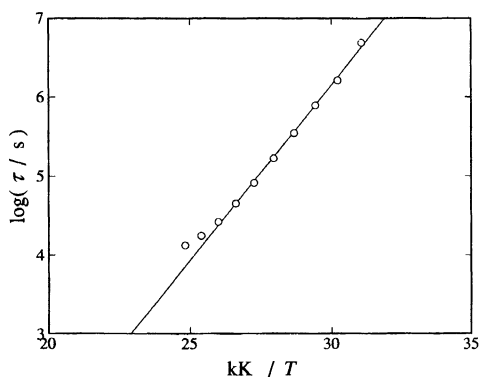


Fig.4 Arrhenius plot of enthalpy relaxation time of DXL hydrate.

の包接水和物の熱容量測定を行い、低温相の構造や転移機構など、少しでも解明していきたいと考えています。

参考文献

米倉忠史, 山室 修, 松尾隆祐, 菅 宏, 第28回熱測定討論会(東京), 3110A (1992).