

1,4-ジオキサンⅡ型包接水和物の熱容量

包接水和物は、水分子で形成されるホスト格子に、種々のゲスト分子が取り込まれて出来る包接化合物の一種です。この系の特徴は、ホスト・ゲストの両方に配向無秩序が存在することです。両者の動的性質および秩序化過程を調べるため、私達は熱容量測定、誘電率測定、中性子回折などの方法で研究を行ってきました。水酸化カリウムを水に対し 1.8×10^{-4} モル分率ドーピングすると、水分子の再配向運動が活性化され、純粋な試料では見えなかったものが見えるようになります。アセトン、トリメチレンオキシド(TMO)、テトラヒドロフラン(THF)のⅡ型包接水和物では、一次相転移が観測され、アルゴン、1,3-ジオキソラン(DXL)Ⅱ型包接水和物では、ガラス転移が観測されました。これらは共に、水分子とゲスト分子の再配向運動に関係していると考えられるのですが、そのメカニズムについては、残念ながらまだほとんど解明されていません。

今回、私達は1,4-ジオキサン(DXN)の包接水和物の熱容量を測定しました。DXN-水2成分系について包接水和物の存在は知られて

いるのですが、その組成については、DXN $\cdot$ 17H $_2$ O(通常のⅡ型包接水和物の組成)をはじめ、DXN $\cdot$ 34H $_2$ O、DXN $\cdot$ 36-39H $_2$ Oなど様々な実験結果が報告されています。また、DXNはかなり大きなファンデルワールス直径(16面体ケージの内部空間の直径とほぼ同じ)を持ち、酸素をもつが双極子モーメントをもたないことなど、過去のゲスト分子とはかなり異なっています。このような性質がゲスト・ホストの運動にどのように影響を及ぼすのでしょうか。

図1に、共融点付近の熱容量を示します。今回測定した試料の組成は、包接水和物の生成を完全にするための共融組成(DXN $\cdot$ 5.6H $_2$ O)にしました。室温から急冷した試料A(●)では、252.5 Kと258.1 Kに一次相転移が観測されました。258.1 Kのピークは共融解によるものと考えられるのですが、252.5 Kのピークについては過去に報告がないものです。次に、室温から冷却し、この2つの転移ピークの間でアニールをした後急冷した試料B(○)について測定すると、252.5 Kのピークは消えました。試料Bを低温から測定した際、240 K付近でゆるやかな発熱が観測されたので、新たに試料Bを作り、240 Kで約100時間アニールを行いました。この試料Cを低温から測定すると、試料A(●)とはほぼ同じ熱容量になりました。試料AとCの低温での熱容量は、KOHドーピング氷の熱容量と、DXN結晶の熱容量の和で完全に再現できたことから、試料AやCでは、氷とDXNは完全に相分離した状態にあり、252.5 Kのピークは包接水和物の生成によるものであると考えられます。また、試料BはKOHドーピング氷で見られる72 Kの相転移が観測されず、低温で試料AやCより明らかに熱容量が大きいことから(ケージ内でのゲストの運動の寄与?), 包接水和物が生成していると考えられます。今回の実験で、DXN包接水和物は252.5 Kから258.1 Kの温度領域でしか安定に存在しないことがわかりました(急冷すれば試料Bのように準安定状態とし

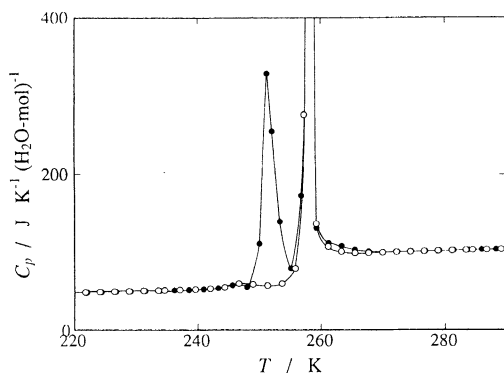


Fig.1 Heat capacity of 1,4-dioxane (DXN) clathrate hydrate around the eutectic temperature.

● : Sample A, ○ : Sample B

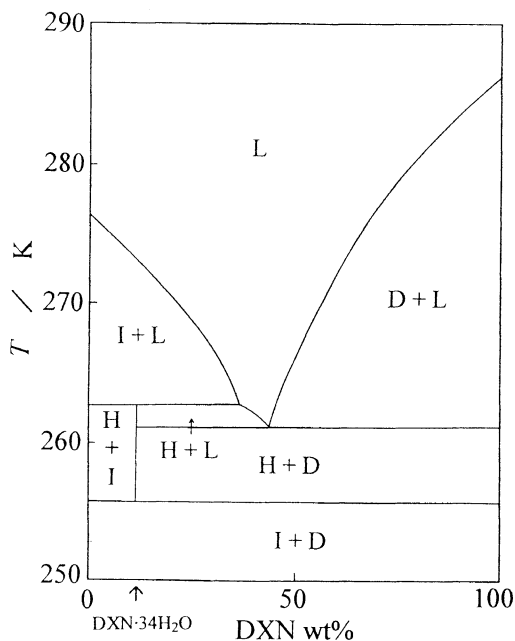


Fig.2 Revised phase diagram of DXN-H₂O system.

て存在しますが)。図2に、今回の実験により修正されたDXN-水2成分系の相図を示します。

図3は、DXN・34H₂Oとして計算した包接水和物（試料B）の低温での熱容量です。70 K付近に水分子の再配向運動の凍結によって考えられるガラス転移が見出されました。 T_g 以上の過剰熱容量より求めた過剰エントロピーは、 $0.74 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{mol})^{-1}$ になりました。この値は、過去に測定された THF II 型包接水和物などの転移エントロピーの約30%です。DXN 水和物も、Ar や DXL の水和物と同様に、水分子は相転移を起こす前の短距離秩序の状態で凍結してしまうことがわかりました。 T_g 近傍での温度ドリフト速度の変化から、水分子の再配向運動緩和時間 τ を計算してみました（図4）。直線で近似できる部分の傾きから求めた活性化エンタルピー ΔH_a は、 $11.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ でした。

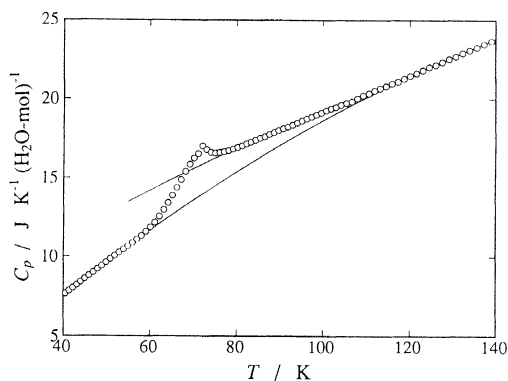


Fig.3 Heat capacity of DXN・34H₂O around the glass transition.

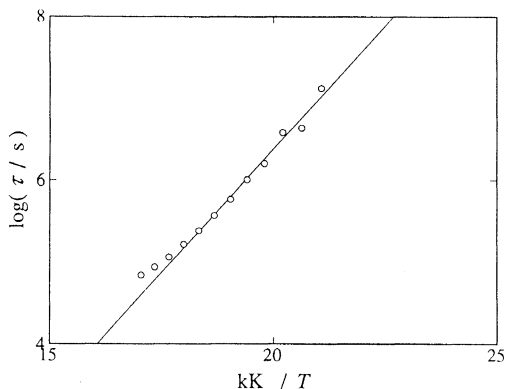


Fig.4 Arrhenius plot of the enthalpy relaxation times of DXN hydrate.

この値は、KOH をドープした TMO I 型包接水和物や、DXL II 型包接水和物の値より約30%大きいものです。DXN のような大きいゲスト分子では、水分子再配向運動も多少起こりにくくなるでしょう。（米倉忠史）

参考文献

米倉忠史, 山室 修, 松尾隆祐, 菅 宏, 第29 回熱測定討論会（長岡）, 2203A (1993).