

包接水和物におけるゲスト・ホストの分子運動と秩序化

山 室 修

(昭和63年11月2日受理)

Molecular Motion and Ordering of the Guest and the Host in
Clathrate Hydrates

Osamu Yamamuro

Clathrate hydrates are rare inclusion compounds which have orientational disorders of both guest and host water molecules. Focusing attention on their molecular motions and ordering phenomena, experimental (mainly heat capacity) studies are reviewed based on 65 references. The contents are as follows:

1. Introduction
2. Kinds and structures of clathrate hydrates
3. Molecular motions of the guest and the host observed by dielectric and NMR studies
4. Guest ordering transition in TMO str. I hydrate
5. Freezing of orientational motion of water molecules
6. Glass and phase transitions in some KOH-doped hydrates
7. Interrelation between the guest and the host in their molecular reorientational motions
8. Concluding remarks

1. はじめに

近年, “包接化合物”, “ゲスト・ホスト” という言葉は, 化学者にとって非常に馴染みの深い言葉になった¹⁾。包接化合物の合成・構造・物性等の基礎研究はもとより, その機能性を利用した応用面の研究も盛んに行われている。本稿で紹介する“包接水和物”は人類にとって最も関係の深い物質, “水”をホストにした包接化合物である。

包接水和物の歴史は非常に古く, 1810年に遡る。当時, 英国王立研究所で酸の研究をしていた Davy は, 塩素の水溶液が 0 °C 以上で結晶化することを発見した²⁾。その後, 他のいくつかの気体も同じような性質を示すことがわかり, この一連の化合物は“気体水和物”と呼ばれた。気体水和物が包接化合物の仲間入りをしたのは, 1949年に Stackelberg によって, その結晶構造が明らかにされたときである^{3), 4)}。その後, エーテルやケトンなどの液体

の水和物も同じ構造をもつことがわかり, 現在では, 包接水和物という統一した名前と呼ばれている。現在までに発見されたゲスト分子は120種以上にのぼる。近年, メタンなどの天然ガスをゲストにした包接水和物が, 凍土地帯や海底に大量に埋蔵されていることがわかり, 新しいエネルギー資源としても注目されている^{5)~7)}。

包接水和物の基礎研究は, その興味から2つに大別される。一つは, 包接水和物の安定性に関する興味であり, これは結局, ホスト格子の生成エネルギーとゲスト・ホスト相互作用の問題に帰着されよう。この主題に対しては, 組成, 解離圧, 解離エンタルピー等の熱力学的研究や, 種々の分子間ポテンシャルを用いた, 理論計算が主に行われている。第二の興味は, ゲスト・ホストに関する, 分子運動と秩序・無秩序現象の研究である。こちらの方は, 従来, 誘電率や NMR などの方法を用いて, 研究が行われてきた。

近年, 私たちのグループは, 後者の問題を熱容量測定の見地からとり上げた。低温では, 分子運動(特に水分子の)は遅くなり, 誘電率や NMR の時間スケールでは, 観測が難しくなる。断熱法による熱容量測定は, 非常に長い測定時間スケール(10³~10⁶秒)をもつため, この領域での研究に適している。また, 熱容量測定は, 双極

大阪大学理学部化学科および化学熱学実験施設

：豊中市待兼山町 1-1 〒560

Department of Chemistry and Chemical Thermodynamics Laboratory, Faculty of Science, Osaka University.

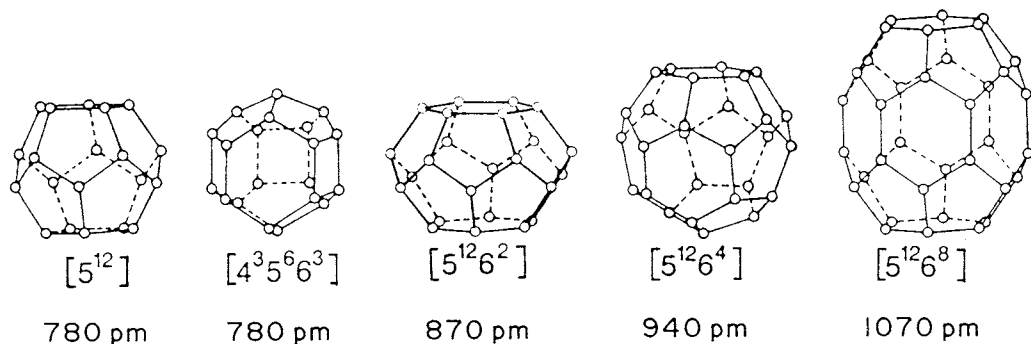


Fig. 1 Five cages constituting the str. I, II, H host lattices.

Table 1 Unit cell structures of the str. I, II, and H hydrates.

	Str. I	Str. II	Str. H
Space group	Pm3n	Fd3m	P6/mmm
Size of unit cell in pm	1203	1731	1226
	—	—	1017
Water molecules / unit cell	46	136	34
Cages / unit cell			
[5 ¹²]	2	16	3
[5 ¹² 6 ²]	6	0	0
[5 ¹² 6 ⁴]	0	8	0
[4 ³ 5 ⁶ 6 ³]	0	0	2
[5 ¹² 6 ⁸]	0	0	1
Composition			
All cage full	M·5(3/4)H ₂ O	M·5(2/3)H ₂ O	—*
Larger cage full	M·7(2/3)H ₂ O	M·17H ₂ O	M·34H ₂ O*

* The str. H is stabilized only when help gas (Xe, H₂S) occupies the smaller two cages.

子モーメントやNMR核をもたないArなどの分子についても、情報を与えることができる。本稿では、私たちの熱容量測定の結果と解析を中心に、ゲスト・ホストの分子運動と秩序化現象について解説したい。なお、包接水和物全般および個々の興味に関する総説が既にいくつか発表されているので^{8)~14)}、興味のある読者は、そちらの方も参照されたい。

2. 包接水和物の種類と構造

本節では、包接水和物の種類と構造を紹介するとともに、どのような分子配向の無秩序が存在するかについて、構造の立場から考えてみたい。

包接水和物は、現在知られているだけでも、6種類のホスト格子をもつ。ほとんどのゲスト分子は、この内の3種（I，II，H型）のホスト格子に包接される。どの構造をとるかは、ゲスト分子の大きさによって決まる。例外的に、Br₂¹⁵⁾と(CH₃)₂O¹⁶⁾は正方晶の、(CH₃)₃CNH₂¹⁷⁾は立方晶の独自のホスト格子をとることが知られている。また、ごく最近、He気体が氷II相に包接されることが発表された¹⁸⁾。今述べた6種以外に、いくつかの

アミンやテトラアルキルアンモニウム塩は、“Semi-hydrate”と呼ばれる、包接水和物に良く似た構造をもつ（これらはゲスト・ホストがN—H—Oの水素結合で連結されているため、真の包接水和物ではない）。ここでは、最初にあげたI，II，H型の3種類について解説したい。H型とHe水和物以外の水和物の構造に関しては、詳しい総説がJeffreyによって発表されている⁹⁾。

Fig. 1に、構造I，II，Hのホスト格子を形成する単位となる5つの“ケージ”を示す。丸が酸素原子を、棒線が水素結合を表わしている（プロトンは省略）。ゲスト分子は、これらのケージに一個ずつ包接される。括弧の中の数字とその添字は、ケージを構成する面の角数とその面の数を表わしている。また、括弧の下のは、ケージの幾可学的平均直径である。この値から酸素原子のファンデルワールス直径（280 pm）を引くと、ほぼケージ内の空間の大きさになる。

これらのケージが、3次元的に組み合わせることにより、ホスト格子が形成される。3種のホスト格子の単位胞の構造と組成に関してTable 1に示す。表には理想的にゲストが包接された場合を示したが、実際にはすべて

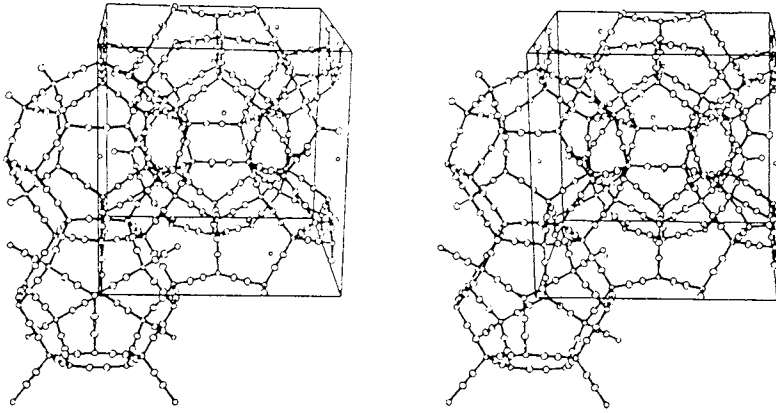


Fig. 2 Stereo view of water host lattice in EO deuterate (ref. 19).

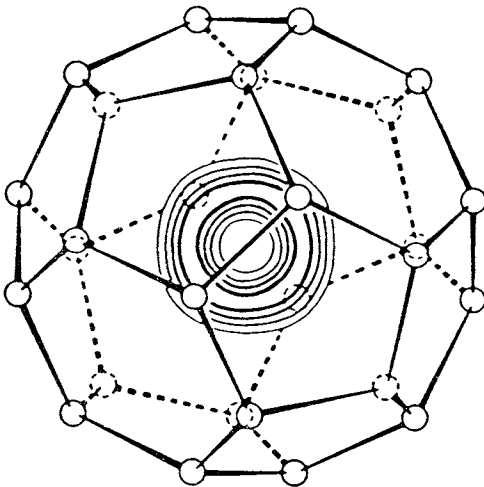


Fig. 3 Electron density section through center of $[5^{12}6^4]$ cage in THF- H_2S double hydrate (ref. 22).

のケージが占有されるわけではなく、非化学量論的な組成になることも多い。

包接水和物のホスト格子で最も特徴的なのは、水分子のみから成る水素結合の3次元ネットワークを形成していることである。すべての酸素原子は4配位であり、プロトンは、各水素結合上に2つの安定位置をもつ。Fig. 2は、エチレンオキシド重水水和物 ($C_2H_4O \cdot 7.6D_2O$) の中性子回折実験から得られた、ホスト格子のステレオ図であるが¹⁹⁾、重水素原子が水素結合上の2つの安定位置に無秩序に配置していることが良くわかる。このように、包接水和物のホスト格子は、氷の多形の一つとも言うべき、氷と非常に似た構造をしている。六方晶氷と同様に、“氷の規則”(1つの結合上には1つのプロトン、1つの酸素原

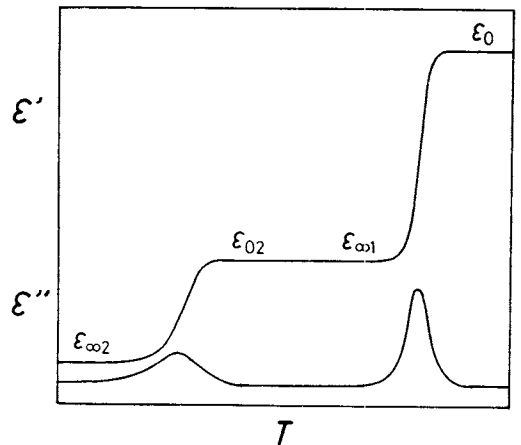


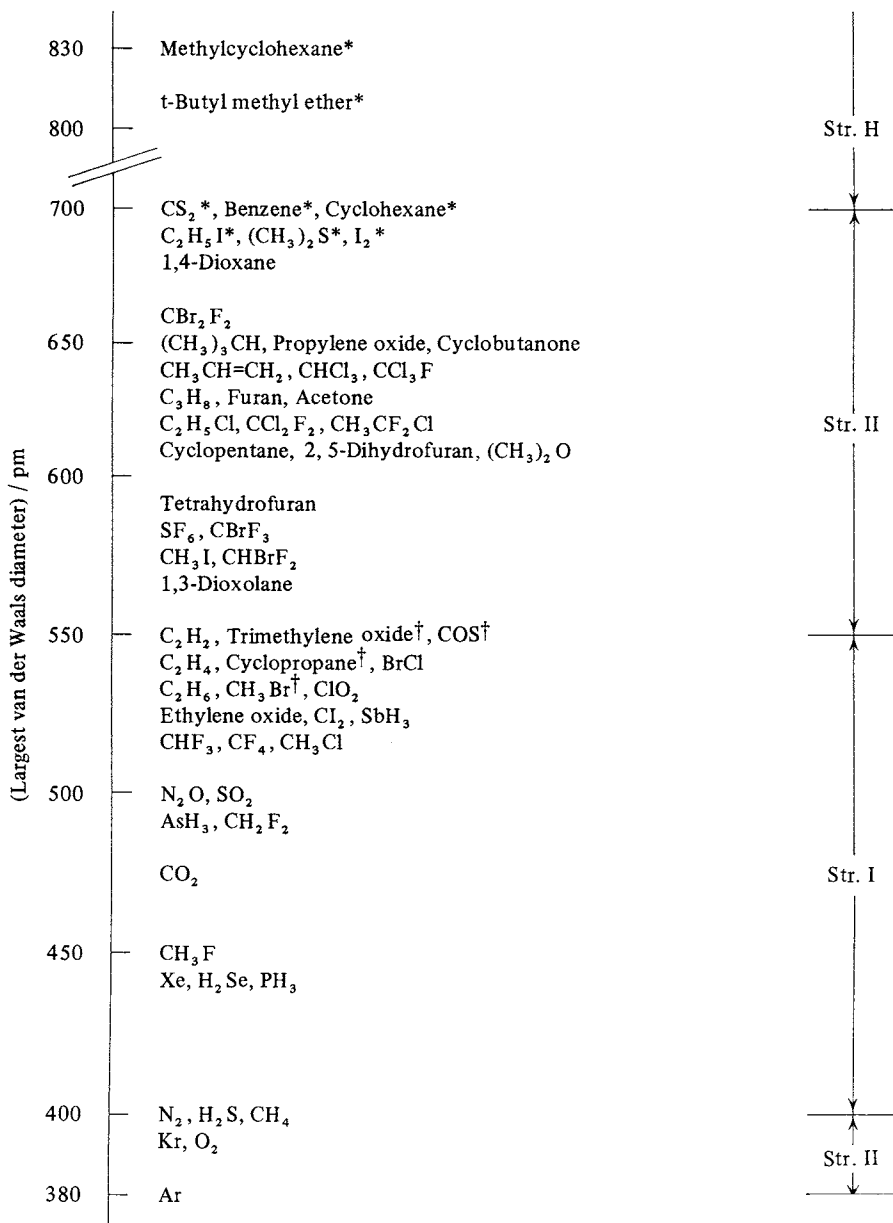
Fig. 4 Schematic temperature dependence of real and imaginary parts of the relative dielectric permittivity in a clathrate hydrate of polar guest molecule.

子の回りには2つのプロトンが存在する)²⁰⁾に従うとすれば、プロトンの無秩序 (= 水分子の配向無秩序) によるエントロピーは、ボーリングの理論値 $R \ln(3/2) = 3.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ²¹⁾ になるはずである。

Table 2に、包接水和物を作る代表的な分子を、最大ファンデルワールス直径の順に示した。分子の種類は、希ガスから環状エーテルやケトンに到るまで、非常に多彩である。Table 2の右側に、それらのゲスト分子がとるホスト格子の構造を示した。ゲストの大きい順に、H型、II型、I型と変化し、最小のAr, Kr, O_2 の3種のみII型をとる。

ケージおよびホスト格子の対称性から考えて、希ガスのような球形分子を除いては、ゲスト分子は配向の無秩

Table 2 Typical guest molecules arranged in order of the largest van der Waals diameter.



*Stabilized only under the help gas (Xe, H₂S).

†Enclathrated both in str. I and II.

序をもたずである。Fig. 3 は、テトラヒドロフラン (THF) と H₂S の二重水和物 ([5¹² 6⁴] ケージに THF が、[5¹²] ケージに H₂S が包接される) における、[5¹² 6⁴] ケージ内の電子分布を、X 線回折実験²²⁾ より求めたものである。THF 分子がほぼ球対称に回転していることが良くわかる。また、エチレンオキシド (EO) I 型水和

物では、[5¹² 6²] ケージの六角形を結ぶ軸に、EO 分子の双極子が配向している割合が高いことが知られている²³⁾。

以上のように、包接水和物は、ゲスト・ホストの両方に、配向無秩序が存在する珍しい系である。これらの無秩序が、低温でどのように秩序化するか？ あるいは凍結するか？ それらは互いに独立か？ あるいはカップ

Table 3 Dielectric parameters of typical clathrate hydrates.

Guest	Str.	ϵ_0 (233K)	$\epsilon_{\infty 1}$ (168K)	$\epsilon_{\infty 2}$ (4K)	τ (W) μ s (233K)	E_a (W) kJmol ⁻¹	τ (G) s (20K)	E_a (G) kJmol ⁻¹	μ debye ^d	Reference
Ethylene oxide	I	62	10.8	4.0	0.33	32	4.4 ^a	5.9	1.90	24,25,26,27
Trimethylene oxide	I	>49	>11.1	3.4	0.03	24	1.6×10^{-3} ^c	10.1	1.93	28,29
Cyclopropane	I	>53	2.9 ^b	—	280	42	—	—	0	30
Xe	I	?	?	—	330	50	—	—	0	31
N ₂	I	61	2.85 ^b	—	180	33	—	—	0	32
Tetrahydrofuran	II	67	5.06	3.5	1.0	31	8.7×10^{-4}	4.4	1.63	26,27,28,33
Trimethylene oxide	II	65	5.63	3.7	0.48	29	1.9×10^{-7}	2.5	1.93	28,33
Cyclobutanone	II	71	9.85	3.6	0.49	27	32 ^a	6.0	2.89	33,34
Acetone	II	>47	>8.6	3.9	0.57	27	1.5×10^{-4}	4.5	2.88	33,34
Propylene oxide	II	70	5.94	?	2.0	33	?	?	2.00	28
1,3-Dioxolane	II	69	4.57	?	5.4	36	?	?	1.47	35
2,5-Dihydrofuran	II	68	5.03	?	1.5	31	?	?	1.54	28
1,3-Dioxane	II	?	?	?	1.7	32	?	?	2.06	36
1,4-Dioxane	II	63	3.08	—	4.6	38	—	—	0	37
Isoxazole	II	?	>8.1	>4.0	0.88	30	2.9×10^{-3}	5.2	2.90	38
Ar	II	62 ^a	2.85 ^b	—	96 ^a	24	—	—	0	32
SF ₆	II	63	2.9	—	780	51	—	—	0	39
Ice Ih	—	107	3.1	—	1250	55	—	—	—	40

a extrapolated from high temperature

b at 233 K

c at 40 K

d 1 debye = 3.33564×10^{-30} Cm

ルしているのか？ これらの問題は、単に包接水和物の性質を理解するに止まず、一つの無秩序のモデルを研究するという意味からも非常に興味深い。

3. 誘電率とNMRで見た分子運動

包接水和物においては、ホストの水分子はもちろん、多くのゲスト分子は電気双極子モーメントをもつ、複素誘電率測定は、この双極子の運動（すなわち水分子とゲスト分子の再配向運動）の状態を研究するうえで有力な実験手段である。また¹H-NMRのスペクトル線形や線巾、T₁などを測定することでも、水分子とゲスト分子の運動状態を知ることができる。選択的重水素化によるゲスト分子および水分子の運動の識別や、¹⁹F、¹³C、¹²⁹XeなどのNMR核を使った実験も行われている。

包接水和物の誘電率、NMRの研究は、ここ25年間に、Davidsonを中心とする、カナダ国立研究機構(NRC)のグループによって行われた。これらの方法と結果については、彼らによって、最近の総説の中で詳しく述べられている¹⁰⁾。そこで本稿では、その概要のみについて示す

ことにする。

Fig. 4に、一般的な有極性分子の包接水和物における、誘電率実部 ϵ' と虚部 ϵ'' の温度変化を模式的に示す。2つの誘電分散が存在するが、高温側が水分子、低温側がゲスト分子の再配向運動に関係したものである。従って ϵ_0 はゲスト、ホスト両方の再配向による誘電率、 $\epsilon_{\infty 1}$ (= ϵ_{02})はゲストのみの再配向による誘電率、そして $\epsilon_{\infty 2}$ は分子の再配向以外による誘電率を表わしている。Table 3に代表的な包接水和物の誘電パラメータの実測値を示す。 τ はそれぞれの温度での誘電緩和時間、 E_a は活性化エネルギー、 μ はゲスト分子の双極子モーメントである。Wは水分子、Gはゲスト分子を表している。

ホスト格子の誘電パラメータを比較すると、I型とII型の構造の違いによる差はあまり見られないが、ゲスト分子の違いが、 τ や E_a に反映されているのがわかる。酸素原子をもたない分子(SF₆やN₂)の τ や E_a は、六方晶氷の値に近いが、酸素原子をもつ分子(エーテルやケトン)の τ や E_a は、氷よりかなり小さくなっている。このことから、前者は氷と同じビエラム欠陥の拡散が水

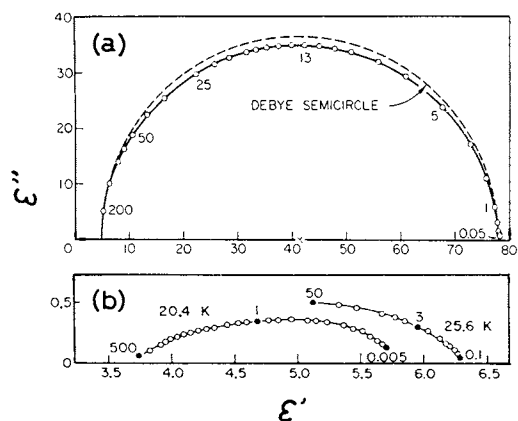


Fig. 5 Complex permittivity loci in THF hydrate: (a) water relaxation region at 211 K and 300 MPa, (b) THF relaxation region at 20.4 K and 25.6 K (ref. 33). Frequencies are shown in Hz.

分子の再配向のメカニズムであるが、後者はそれ以外に、ゲストの酸素原子が、ホストの水分子との間に瞬時的な水素結合を作っており、それが水分子の再配向運動を活性化していると考えられている。

ゲスト分子の誘電パラメータは、当然ゲスト分子の種類に強く依存する。 ϵ_{02} ($=\epsilon_{\infty 1}$) は双極子モーメントの2乗に比例するはずであるし、 τ や E_a はゲスト分子自身の性質以外に、ケージ内の空間に対するゲスト分子の大きさに依存する。ゲスト分子の運動について、概して言えることは、水分子よりもはるかに高速で再配向していることである。たとえば、単純な τ の外挿が可能であるとすると、THF 水和物において、水分子が 10^3 秒の緩和時間で再配向している 90 K 付近で、THF 分子は 10^{-5} 秒の緩和時間で再配向運動を行っている。

Fig. 5 (a) と Fig. 5 (b) は、それぞれ、THF 水和物のホストとゲストの分散についての Cole-Cole プロットである³³⁾。水分子がほぼ半円の Debye 型分散を示すのに対し、THF 分子のプロットは、非対称かつフラットである。これは、THF 分子の再配向緩和時間が、非常にブロードな（特に短い緩和時間で）分布をもつことを意味している。ゲスト分子の再配向緩和時間の分布は他の包接水和物でも観測される。この原因は、水分子の再配向を観測している温度域では、ゲストはほとんど球対称かつ高速で回転しているのに対し、ゲストの再配向を観測している温度域では、水分子の配向は事実上静止しており、ケージごとに異った静電ポテンシャルの中でゲスト分子が再配向していることによると考えられている。

Fig. 6 に、数種の II 型包接水和物の ^1H -NMR (b 図の SF_6 は ^{17}F -NMR) スペクトルの 2 次モーメントの温度変化を示す⁸⁾。a 図は、通常の水和物であるが (THF- d_8 を除いて)、b 図は、重水和物のデータである。2 次モーメントが大きくなることは、 ^1H をもつ分子の運動が遅くなることに対応しており、最大値に飽和した状態では、 ^1H は幅に相当する時間スケール (10 kHz 程度) では静止しているに等しい。(b) 図はゲスト分子の運動を見ていることになるが、2 次モーメントは最低温度 ($\sim 4\text{K}$) でさえ、まだ飽和していない。一方、(a) 図はゲスト分子の寄与がまだ現れない温度域であるので、事実上、水分子の運動を表しているが、2 次モーメントは 150 K では、ほとんど飽和している。このように、NMR で見ても、ゲスト分子は水分子よりもはるかに高速で運動していることがわかる。

4. トリメチレンオキシド I 型水和物のゲスト秩序化相転移

包接水和物は、ゲスト・ホストの両方に配向の無秩序をもつが、現在知られている相転移は、トリメチレンオキシド (TMO) I 型水和物のゲスト秩序化相転移ただ一つである。この相転移は、1974 年に Gough らの誘電率と NMR の測定によって発見された²⁹⁾。

Fig. 7 は、TMO I 型水和物の誘電率実部 ϵ' と虚部 ϵ'' を示したものである²⁹⁾。ゲスト分子のみによる静的誘電率 ϵ_{02} が、上側の太線で示されている（この温度では水分子の再配向による誘電率寄与はほとんどない）。この太線は、105 K 付近で急激に減少する。これは、TMO 分子の双極子モーメントが相転移で秩序化したことによると考えられる。しかし、 ϵ_{02} は下側の太線で示される $\epsilon_{\infty 2}$ (双極子によらない誘電率) までは減少せず、20 $\sim$ 100 K の温度域で分散を示している。これは、すべての TMO 分子が相転移で秩序化したわけではなく、一部は無秩序のまま残っているためと考えられる。

Fig. 8 は、TMO I 型重水和物における、プロトン NMR スペクトルの 2 次モーメントの温度変化である²⁹⁾。Fig. 6 で示した一般的な 2 次モーメントの変化とは異なり、105 K 付近にプラトーが見られる。この温度は、先ほどの誘電率の急激な変化が現われた温度と一致しており、やはり相転移で TMO 分子の再配向運動に急激な変化が生じたためと考えられる。

TMO I 型水和物では、TMO 分子は $[5^{12}6^2]$ ケージのみに包接される。Gough らは、誘電率・NMR の結果と、ゲスト・ホスト相互作用の理論計算から、105 K の相転移で、大部分の TMO 分子の双極子が、 $\bar{4}$ 軸 (2 つの六角形の中心を結ぶ方向) に平行に秩序化すると考え

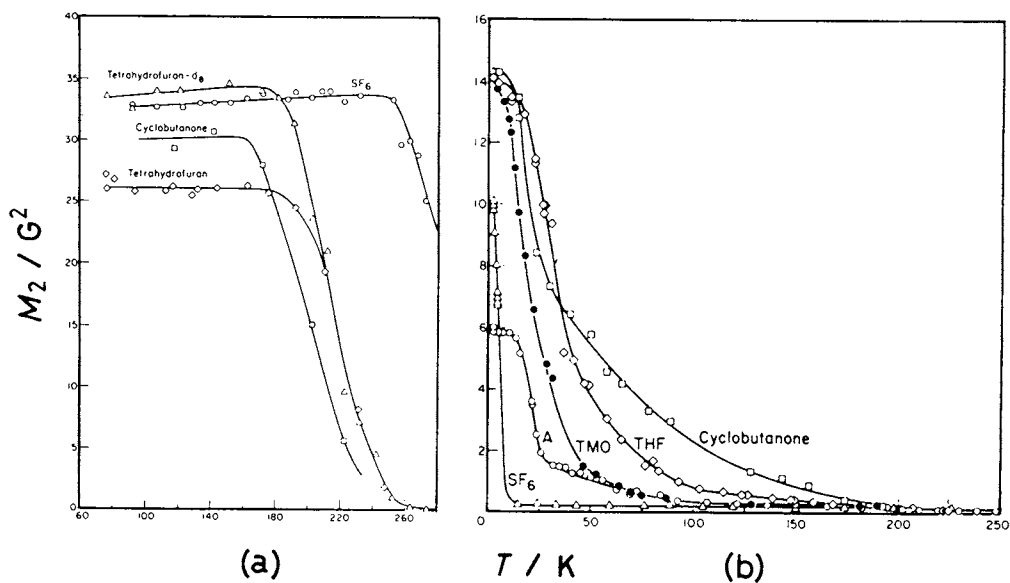


Fig. 6 Second moments of ^1H -NMR spectra (^{19}F -NMR in the case of SF_6) in several str. II clathrate (a) hydrates and (b) deuterates (ref. 8).

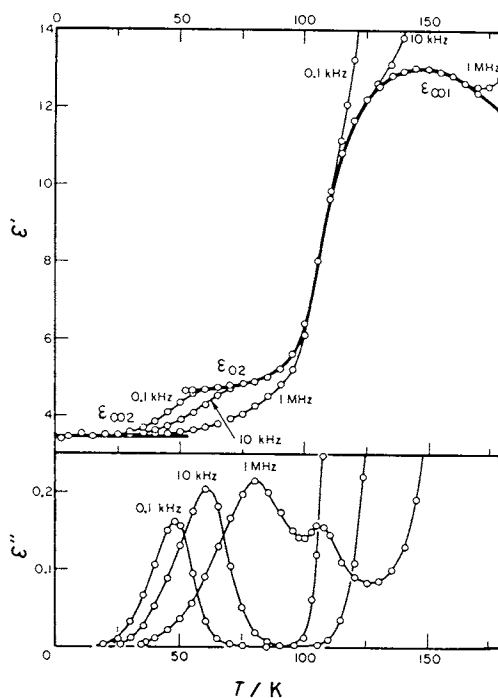


Fig. 7 Temperature dependence of real and imaginary parts of the relative dielectric permittivity in TMO str. I hydrate (ref. 29).

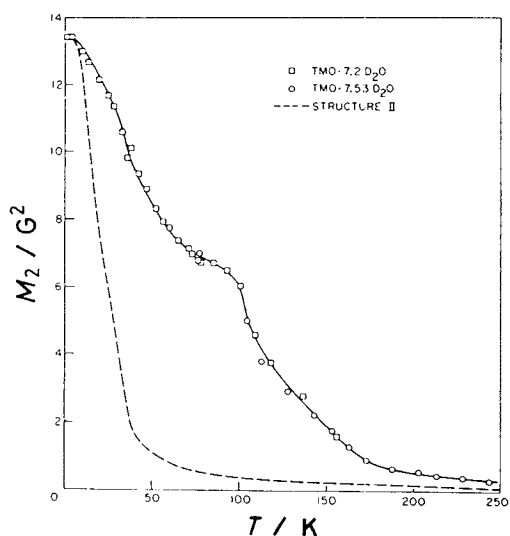


Fig. 8 Temperature dependence of the second moment of ^1H -NMR spectrum in TMO str. I hydrate (ref. 29).

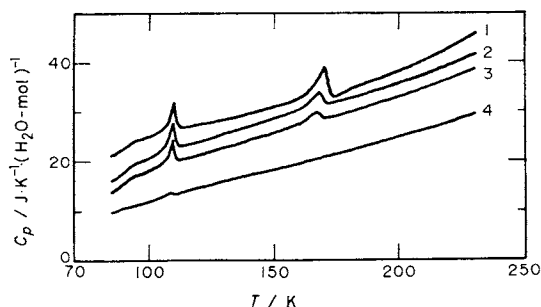


Fig. 9 Heat capacities of TMO hydrates (ref. 41). Curve 1: $\text{TMO} \cdot 7.30\text{H}_2\text{O}$, curve 2: $\text{TMO} \cdot 7.65\text{H}_2\text{O}$, curve 3: $\text{TMO} \cdot 8.06\text{H}_2\text{O}$, curve 4: $\text{TMO} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$. Curves 2, 3, and 4 have been shifted downward by 6, 8, and 8 $\text{J K}^{-1} (\text{H}_2\text{O} \cdot \text{mol})^{-1}$ for the sake of clarity.

ている。この方向は、EO水和物の双極子が向き易い方向と一致している（第2節参照）。

近年、Handaはカルペ型の熱流束型熱量型を用いて、TMO水和物の相転移の熱的性質を研究した⁴¹⁾。TMO水和物は、溶液の組成によって、I型とII型の両方ができる珍しい水和物である⁴²⁾。しかし、共に分解溶融点において水和物が生成するため、純粋な片方の水和物を得ることは極めて難しい。彼は、数種の組成をもつ試料を、分解溶融点の下で約60日アニールすることにより、かなり純粋に近い試料を生成している。

Fig. 9は、 $\text{TMO} \cdot 7.30\text{H}_2\text{O}$ （曲線1）、 $\text{TMO} \cdot 7.65\text{H}_2\text{O}$ （2）、 $\text{TMO} \cdot 8.06\text{H}_2\text{O}$ （3）、 $\text{TMO} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ （4）の水1 molあたりの熱容量を示す⁴¹⁾。I型とII型の化学量論的組成は、それぞれ、 $\text{TMO} \cdot 7.67\text{H}_2\text{O}$ と $\text{TMO} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ である（Table 1参照）。107 Kと168 Kに熱異常が観測された。TMO-H₂O系の相図⁴²⁾から考えて、168 KのピークはTMOとI型水和物、あるいはTMOとII型水和物の共融解と考えられる。つまり、 $\text{TMO} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ はほぼ純粋なII型水和物であるが、その他は、大部分のI型水和物に、II型水和物とTMOが混合した試料であると考えられる。107 Kのピークは、I型水和物のみに見られることや、温度が誘電率やNMRの異常が観測された温度に一致していることから、TMO分子の配向秩序化転移に間違いはない。

107 Kの転移のエントロピーは、 $1.3 \text{ J K}^{-1} (\text{TMO} \cdot \text{mol})^{-1}$ （ $= R \ln 1.2$ ）である。高温相でTMO分子が少なくとも2通りの配向（4軸に平行な上下）をもつことを考えると、この値は極めて小さい値である。秩序化が不完全であると考えざるを得ないが、このことは、先に

述べた誘電率・NMRの結果と矛盾しない。

5. 水分子再配向運動の凍結（ガラス転移）

前節でTMO I型水和物のゲスト秩序化について述べたが、ホストの水分子が秩序化する相転移は、現在まで見出されていない。高温相で水分子の配向無秩序が存在するにもかかわらず秩序化相転移が観測されないのは、六方晶氷や立方晶氷の場合と同じである。六方晶では110 Kに⁴³⁾、立方晶氷では140 Kに⁴⁴⁾、水分子の再配向運動の凍結によるガラス転移が観測されているが、包接水和物ではガラス転移さえ見出されていない。この水分子の配向無秩序が、低温でどう変化するかを明らかにするため、私たちは、断熱型熱量計による熱容量測定を6~300 Kの温度範囲で行った。

数あるゲスト分子の中から最初に選択したのは、下の5種類である。

Guest	Ar ⁴⁵⁾	Kr ⁴⁶⁾	Xe ⁴⁶⁾	EO ⁴⁷⁾	THF ⁴⁸⁾
Structure	II	II	I	I	II
Polar or Nonpolar	N	N	N	P	P

この5種類の水和物は、I型とII型の構造の差、およびゲスト分子の性質（主に極性）が水分子の再配向運動に及ぼす影響を調べるのに最適である。

EOとTHFの水和物は、常温・常圧では水溶液として存在するため、一致溶融点の組成をもつ水溶液を冷却、結晶化させるだけで簡単に作ることができる⁴⁹⁾。しかし、希ガス水和物では希ガスが水にほとんど溶解しないため⁵⁰⁻⁵³⁾、特別な方法を用いなければならなかった。私たちは、高圧下断熱型熱量計⁵⁴⁾の試料容器内で、水と高圧ガス（Ar：200 MPa、Kr：8.3 MPa、Xe：3.0 MPa）を約1カ月間反応させることにより、目的の水和物を合成した。未反応の水（1%以下）については、高圧下での氷の融点が水和物の分解点より低いため、氷の融解エンタルピーを測定することにより定量した。また、反応した気体の量は、測定終了後、水和物を分解させ、発生した気体の圧力から定量した。合成反応終了後、水和物が分解しないように、注意深く冷却・減圧し、最終的には、ゲスト気体の分圧が約0.1 MPaの雰囲気中で測定を行った（少量のHeガスが熱媒体として含まれている）。各試料の測定上限温度は、分解温度によって制限されている。

種々の補正を行った後の各試料の組成は、以下の通りである。Ar・5.67 H₂O、Kr・5.99 H₂O、Xe・6.18 H₂O、EO・6.86 H₂O、THF・16.64 H₂O。ここで、Ar水和物だけは実測値ではなく、既知のLangmuir定数⁵⁰⁾を用いた計算値である。これらの組成からわかるように、実際に合成された包接水和物は、必ずしも化学量

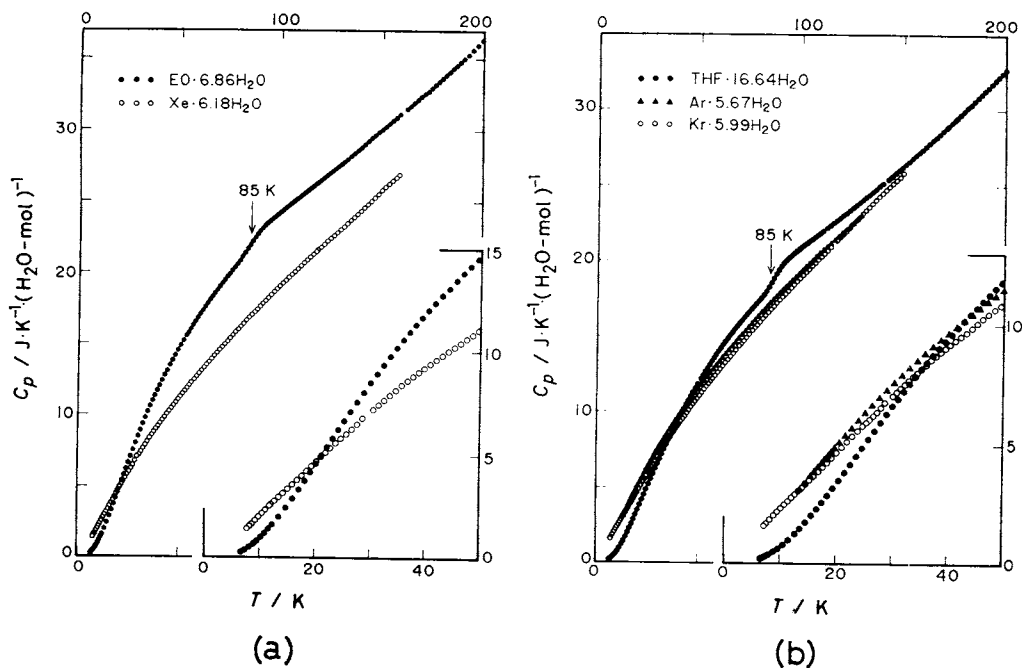


Fig. 10 Heat capacities of (a) str. I (Xe and EO) and (b) str. II (Ar, Kr, THF) clathrate hydrates (refs. 45–48).

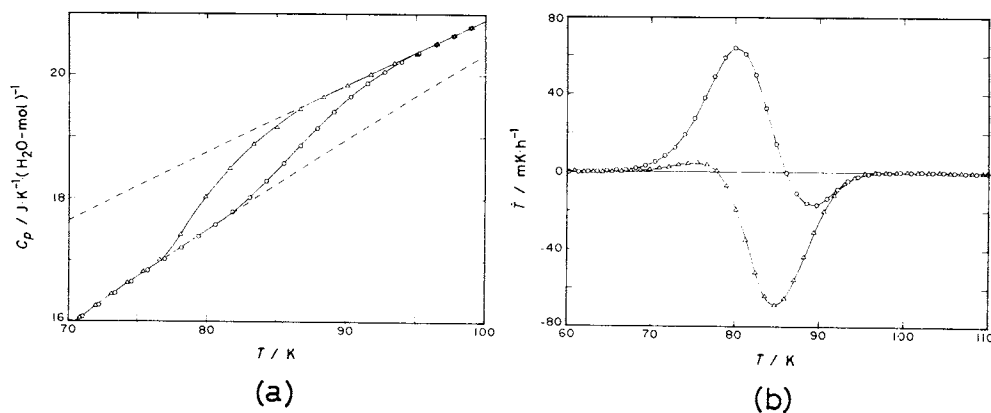


Fig. 11 (a) Heat capacity and (b) corresponding temperature drift rate of THF hydrate (ref. 48). ○ : cooled at 2.7 K min^{-1} , △ : annealed at 78 K for 44 h .

論的組成をもたない (Table 1 参照)。Ar はすべてのケージに、THF は $[5^{12} 6^4]$ ケージのみにほぼ完全に包接されているが、その他のゲスト分子は、 $[5^{12}]$ ケージには不完全にしか包接されていないと考えられる。

Fig. 10 (a) に I 型水和物 (Xe, EO), Fig. 10 (b) に II 型水和物 (Ar, Kr, THF) の、水 1 モルあたりの

熱容量を示す (過剰の水の C_p は既に差し引いてある)。すべての試料で、相転移は現れなかった。しかし、EO と THF の水和物では、85 K 付近に熱容量のジャンプが観測された。Fig. 11 (a) に、THF 水和物の 85 K 付近の熱容量拡大図を、Fig. 11 (b) に、対応する温度域における測定中の自発的温度ドリフト速度を示す。(b) の縦

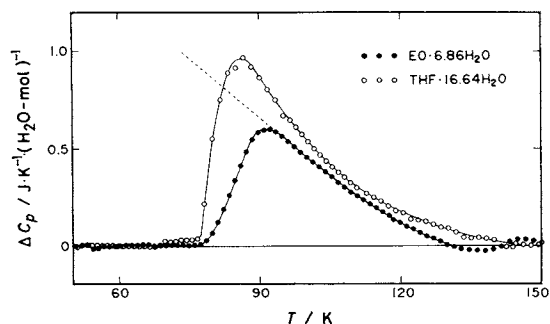


Fig. 12 Excess heat capacities of EO (●) and THF (○) hydrates in the temperature range of the glass transition (ref. 47).

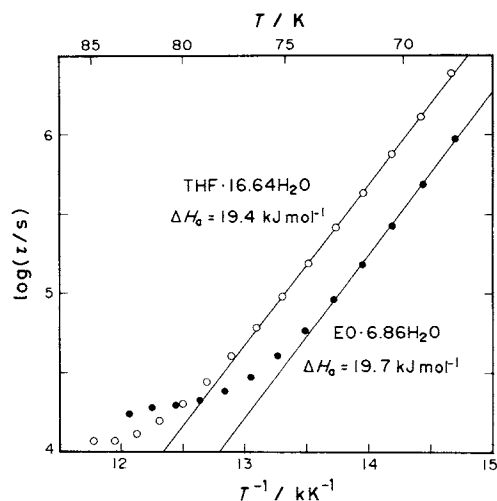


Fig. 13 Arrhenius plots of relaxation times of water reorientations in EO (●) and THF (○) hydrates (ref. 47).

軸は、熱異常がなければ、零になるべき値である。2.7 K min⁻¹で冷却した試料(○)では、65～95 Kで、発熱から吸熱へと変化する異常な温度ドリフトが観測された。その発熱のピークである78 Kで44 h アニールした試料(△)では、アニール温度以上で、吸熱ドリフトのみが観測された。(a) 図のC_pは、どちらの試料でも、温度ドリフトが吸熱に転じた温度でジャンプしている。ほぼ同じような現象が、EO水和物でも観測された。

上で述べた現象はすべて、ガラス転移を断熱型熱量計で測定したときに見られる典型的なものである⁵⁵⁾。どちらの水和物についても、水分子の再配向運動の誘電緩和時間の外挿が、80 K付近で10³ s になることから^{25,28)}、85 Kの熱異常が、水分子の再配向運動の凍結によるガラス転移であることは間違いない。EOやTHFの水和物(お

そらく他のすべての包接水和物)が、氷と同じ“ガラス性結晶”であることが明らかになった。

Fig. 12に、EOとTHFの水和物のT_g以上での過剰熱容量ΔC_pを示す。ベースラインは、両水和物とも、異常がないと考えられる80 K以下と140 K以上の熱容量を、5次のべき級数でスムーズに結ぶことにより決定した、(140 Kの方は多分に任意性を伴う)。ΔC_pは温度の減少とともに増大し、T_gで消失する。このΔC_pの変化は、六方晶氷や立方晶氷の場合と同様であり、水分子の配向の短距離秩序が、温度の低下とともに発達していき、T_gで凍結したことを意味している。EOとTHFの水和物が、ホストの構造が異なるにも拘らず、良く似たΔC_pを示すのは興味深い。

希ガス水和物についても、誘電率測定が行われており^{31), 32)}、EOやTHFよりは少し高い100 K付近で、水分子の再配向緩和時間が10³ sに達することが予想される。それにも拘らずガラス転移が観測されないのは、その温度付近では、まだ水分子の配向の短距離秩序さえ起っていないことを意味している。

断熱型熱量計は、誘電率やNMRよりも、はるかに遅い分子運動の緩和時間(10³～10⁶ s)を決定することができる、一種のスペクトロメータとしても有用である⁵⁶⁾。氷などのガラス性結晶において、ガラス転移を支配する運動の緩和時間τは、しばしば次の式で表現される⁵⁷⁾。

$$\tau(T) = -[H(T, t) - H(T, \infty)] / [dH(T, t) / dt]$$

ここで右辺の分子は、時間tの非平衡状態と平衡状態のエンタルピー差、分母は時間tのエンタルピー緩和速度である。前者は実際に平衡に達するまでに緩和したエンタルピーとΔC_pの積分から、後者は自発的温度ドリフト速度に試料容器全体の熱容量を乗することにより、共に実験値から計算できる。

Fig. 13は、この方法で計算した、EOとTHFの水和物のガラス転移領域における、水分子の再配向運動緩和時間を、アレニウスプロットしたものである。共に、低温側では直線性を示すが、高温側では直線からはずれている(特にEO水和物)。これは、緩和時間の分布によるものと考えられるが、現段階では、それ以上の解析は行っていない。低温側のデータを以下のアレニウス式にフィットすることにより、実効的な活性化エンタルピーΔH_aを計算した。

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(\Delta H_a / RT)$$

図中に示した両者のΔH_aの値は、非常に似かよっており、また六方晶氷の値(18～20 kJ mol⁻¹)とはほぼ同じである。この事実は、I型、II型の両水和物において、水分

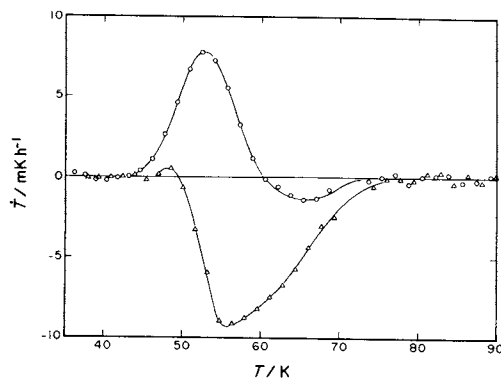


Fig. 14 Temperature drift rate of KOH ($x = 1.3 \times 10^{-3}$)-doped Ar hydrate (ref. 45).

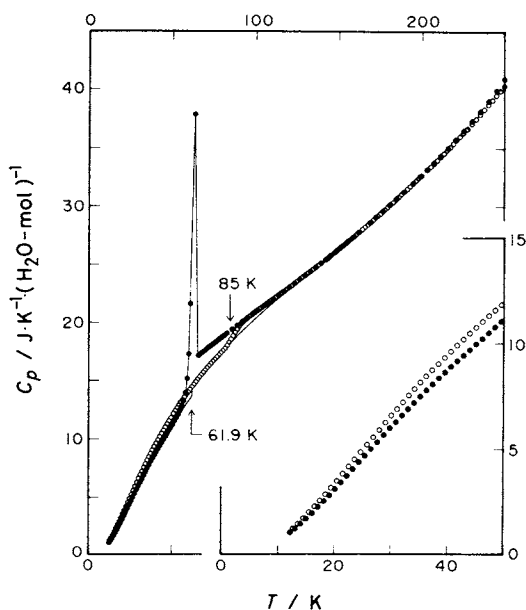


Fig. 15 Heat capacities of pure (○) and KOH ($x = 1.8 \times 10^{-4}$)-doped (●) THF hydrates (ref. 48).

子の再配向運動は、低温では、六方晶氷と同様に、外的不純物によるピエラム欠陥⁵⁸⁾の拡散によることを示唆している。

以上のように、ガラス転移に関して見る限りでは、水分子の再配向運動は、緩和時間、活性化エンタルピー、過剰熱容量などに関して、I型とII型の構造の差はあまり見られず、六方晶氷の性質に良く似ていると結論することができる。またゲスト分子の影響については、EOとTHFで大きな差は見られなかったが、希ガス水和物

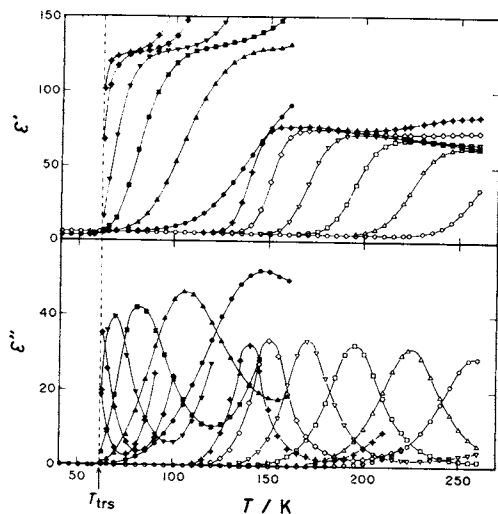


Fig. 16 Temperature dependence of real and imaginary parts of the relative dielectric permittivity of pure (open symbols) and KOH ($x = 1.8 \times 10^{-4}$)-doped (closed symbols) THF hydrates (ref. 63). ○ : 1 MHz, △ : 100 kHz, □ : 10 kHz, ▽ : 1 kHz, ◇ : 100 Hz, ⊕ : 20 Hz.

でガラス転移が観測されなかったことから、かなり大きいものと考えられる。

6. KOHをドーピングした包接水和物のガラス転移と相転移

六方晶氷や立方晶氷では、水分子の再配向運動が、水酸化アルカリなどの微量の不純物を“ドーピング”することによって、活性化されることが知られている。田島らは、KOHを 10^{-4} モル分率程度ドーピングすることにより、六方晶氷の水分子再配向運動を活性化し、72 Kにその秩序化相転移を観測することに成功している^{59), 60)}。水酸化アルカリによる活性化のメカニズムは、まだ良くわかっていないが、おそらく、OH⁻イオンが水分子と置き換えることにより、イオン性L欠陥が生成され、水分子がそれを利用して再配向していると考えられる。

私たちは、このKOHのドーピングを、先に熱容量測定を行った、Ar⁴⁵⁾とTHF^{48), 61), 62)}の水和物に応用した。試料に関しては、水の代りにKOH水溶液を用いるだけで、他は純試料の場合と同じである。KOHのモル分率は、Ar水和物で水に対して 1.3×10^{-3} 、THF水和物で 1.8×10^{-4} である。

Fig. 14はKOHをドーピングしたAr水和物の自発的温度ドリフト速度の温度変化である。○印が 0.4 K min^{-1} で急

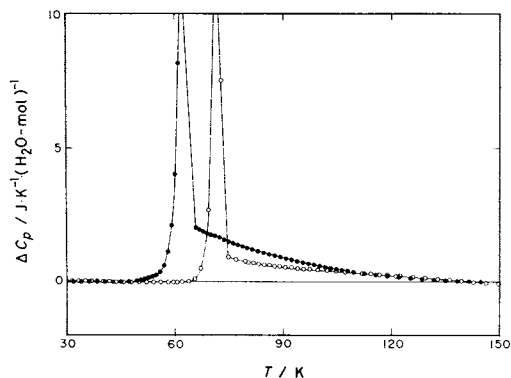


Fig. 17 Excess heat capacities due to the transitions of KOH ($x = 1.8 \times 10^{-4}$)-doped THF hydrate (●) and KOH ($x = 1.8 \times 10^{-3}$)-doped hexagonal ice (○) (ref. 61)..

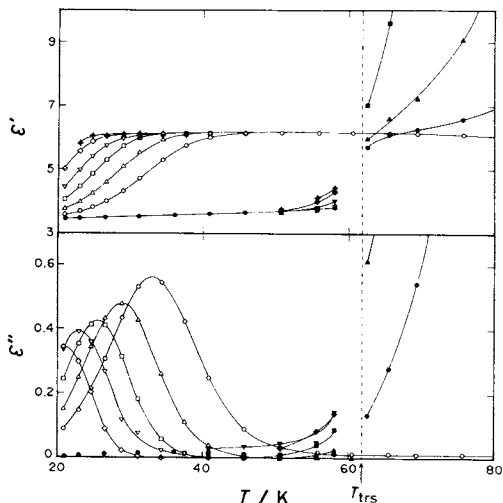


Fig. 18 The low temperature part of real and imaginary parts of the relative dielectric permittivity of THF hydrate (ref. 63).

冷した試料の、△印が50 Kで18 h アニールした試料のデータである⁴⁵⁾。明らかに、THF 水和物で見られたのと同じガラス転移が60 K付近に現れている。これは、水分子の再配向が凍結する温度が、KOHによって、短距離秩序が観測される温度まで、押し下げられたことを意味している。もっと活性化の程度が大きければ、長距離秩序化(相転移)を観測することができただろう。

THF 水和物においては、KOHドーピングによって、さらに劇的な変化が現れた^{48), 61), 62)}。Fig. 15は、KOHをドーピングした試料(●)と純粋な試料(○)の、水1 mol

あたりの熱容量である。両者の熱容量は、 T_g 以上では完全に一致している。しかし、ドーピング試料では、ガラス転移は現れず、代りに62 Kに一次相転移が出現した。

Fig. 16は、同じ試料の誘電率実部 ϵ' と虚部 ϵ'' を示している⁶³⁾。白印が純試料、黒印がドーピング試料を表している。また、○、△、□、▽、◇、⊕の印は、それぞれ、1 M, 100 k, 10 k, 1 k, 100, 20 Hzのデータに対応する。水分子の再配向運動による分散は、ドーピングによって、はるか低温に移動しており、62 Kにおける誘電緩和時間は約 10^{-3} sである。62 Kの相転移で、 ϵ' は急激に減少し、 ϵ'' は消失している。これは、水分子の再配向が、少なくとも誘電率の測定時間スケールで見える限りでは、完全に秩序化したことを示している。

Fig. 17に、KOHをドーピングしたTHF水和物⁴⁸⁾と六方晶氷($x = 1.8 \times 10^{-3}$)⁶⁰⁾の相転移の過剰熱容量を示す。転移温度はTHF水和物の方が約10 K低く、また、高温側の裾はTHF水和物の方が2倍以上大きい。しかし、全体として、高温側に長い裾をもつ一次転移という点で、両者は良く似ていると言える。この種の ΔC_p は、辛酸銅4水和物の水分子の秩序化相転移でも見られたことから⁶⁴⁾、水分子のみからなる水素結合ネットワーク内の水分子の配向秩序化に関する、一般的特徴かもしれない。

Fig. 17の ΔC_p に対応するTHF水和物の転移エントロピーは、 $2.36 \text{ J K}^{-1} (\text{H}_2\text{O-mol})^{-1}$ になった(六方晶氷は $2.3 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)。しかし、この値がすべて水分子の秩序化によるとは考えられない。その理由は、ドーピング試料の熱容量が、Fig. 15で見えるように、 T_{trs} 以下で、純試料の熱容量よりかなり小さくなっているからである。 T_g 以下の温度では、純試料の水分子の再配向は凍結しているはずなので、この差は水分子の再配向以外のモードに関係しているはずである。0~62 Kまでの C_p の差を T で割って積分することにより計算したエントロピーは、 $0.83 \text{ J K}^{-1} (\text{H}_2\text{O-mol})^{-1}$ になる。このエントロピーを全体から引いた $1.53 \text{ J K}^{-1} (\text{H}_2\text{O-mol})^{-1}$ が、水分子の再配向秩序化の分に対応する。この値は、六方晶氷の転移エントロピーの67%、Paulingの理論値²¹⁾の45%に相当する。

転移エントロピーがPaulingの理論値より小さくなるには、2つの可能性が考えられる。第1は、高温側の裾を小さく見積りすぎている可能性である。第2は、低温相にまだ配向無秩序が残っており、これが転移と同時に凍結している可能性である。第1の可能性を確める最良の方法は、純試料とドーピング試料の絶対エントロピーを決定することである。それには、固相と液相の熱容量以外に、(THF-H₂O)系の気液平衡における、精密な P - T - x 相図が必要である。第2の可能性(あまり有力ではないが)は、

低温相の構造を中性子回折実験で決定することで確認できるだろう。

7. 分子の再配向運動におけるゲストとホストの相関

Fig. 18 は、先に示した Fig. 16 のさらに低温側に対応する図である⁶²⁾。純試料（白印）では、ゲスト分子の再配向に関する分散が見られるが、ドーブ試料では、転移点で、 ϵ' が ϵ_{20} の値まで激減し、もはやゲスト分子の分散は見られない。この結果は、THF 分子の配向が、転移点で、水分子と同時に秩序化してしまったことを示している。前節で述べた、転移点以下での C_p の差は、THF 分子の再配向運動によるものであった。この差によるエントロピー $-0.83 \text{ J K}^{-1} (\text{H}_2\text{O} - \text{mol})^{-1}$ は $13.6 \text{ J K}^{-1} (\text{THF} - \text{mol})^{-1}$ ($=R \ln 5.1$) に対応するが、十分に考えられる程度の大きさである。

THF 分子の包接されている $[5^{12}6^4]$ ケージは、水分子が無秩序配向しているときは、 T_d の高い対称性をもつが、水分子が秩序化したときは、おそらく、その対称性を失っているだろう。ケージ内に発生した静電場により、THF 分子が秩序化することは、十分に考えられる。Davidson は、既に 20 年前に、多くの包接水和物の ϵ_{20} の温度依存性が、低温で $1/T$ からはずれることの原因として、ゲスト・ゲストよりも、ゲスト・ホストの双極子や 4 重極子による静電的相互作用が重要であることを指摘している⁶⁵⁾。THF 分子の酸素原子がホスト格子と水素結合を作っている可能性もあり、一概には言えないが、本実験は Davidson の理論の正当性を、相転移という、非常に大規模で明白な変化を通じて、証明したことになるだろう。

以上のように、EO や THF 水和物で見られたガラス転移が、希ガス水和物で見られなかったことや、THF 水和物の相転移で、ゲスト・ホストが同時に秩序化したことから考えて、包接水和物のゲストとホストの再配向運動は、決して独立ではなく、かなり強い相関があると結論できるだろう。

8. おわりに

以上、我々のグループの結果を中心に、包接水和物の分子運動と秩序化現象にスポットを当てて、話を進めてきた。この研究は、THF 水和物の相転移を見出したことにより、かなり煮詰ってきたが、まだ決して完結した訳ではない。THF 水和物の転移エントロピーの問題、低温相の構造、他の包接水和物でどのような転移が見られるか、ゲストが秩序化する TMO 水和物で水分子はどのような運動をするかなど、まだわからないことがたく

さん残っている。これから、これらの問題を一つ一つ解決して行きたい。

なお、ここで解説した研究のうちの約半分は、著者の大阪大学理学部博士課程の期間に行われたものである。終始御指導して下さった本学の菅宏教授、松尾隆祐助教授、そして現在東工大助教授の小國正晴博士に、心から感謝したい。また、有意義な議論をして頂いた、協同研究者でもある、カナダ NRC の Handa 博士にも感謝の意を表したい。

文 献

- 1) "Inclusion Compounds", eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, Academic Press, London (1984).
- 2) H. Davy, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* **101**, 1 (1811).
- 3) M. von Stackelberg, *Naturwiss.* **36**, 327, 359 (1949).
- 4) M. von Stackelberg, H.R. Muller, *Z. Electrochem.* **58**, 25 (1954).
- 5) K.A. Kvenvolden, M.A. McMenamin, *U.S. Geol. Surv. Circ.*, 825 (1980).
- 6) "Handbook of Gas Hydrate Properties and Occurrence", U.S. Department of Energy Publication DOE/MC/19239-1546, December (1983).
- 7) I. Redley, K. Dominic, *New Scientist* 25 February (1988).
- 8) D.W. Davidson, in "Water: A Comprehensive Treatise", ed. F. Franks, Plenum Press, New York (1973), Vol. 2, Chap. 3.
- 9) G.A. Jeffrey, in "Inclusion Compounds", eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, Academic Press, London (1984), Vol. 1, Chap. 5.
- 10) D.W. Davidson, J.A. Ripmeester, in "Inclusion Compounds", eds. J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, Academic Press, London (1984), Vol. 3, Chap. 3.
- 11) B. Berez, M. Balla-Achs, "Gas Hydrates", *Studies in Inorganic Chemistry* 4, Elsevier, Amsterdam (1983).
- 12) Y.F. Makogon, "Hydrates of Natural Gas", Translated by W.J. Cieslewicz, PennWell, Tulsa (1981).
- 13) C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, *Newsletter of "order/disorder in solids"*, ed. R. Weir **6**, No. 4, 33 (1988).
- 14) O. Yamamuro, H. Suga, *J. Therm. Anal.*, submitted.
- 15) K.W. Allen, G.A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* **38**, 2304 (1963).
- 16) S.L. Miller S.R. Gough, D.W. Davidson,

- J. Phys. Chem.* **81**, 2154 (1977).
- 17) R.K. MacMillan, G.A. Jeffrey, T.H. Jordan, *J. Chem. Phys.* **47**, 1229 (1967).
- 18) D. Londono, W.F. Kuhs, J.L. Finney, *Nature* **332**, 141 (1988).
- 19) F. Hollander, G.A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* **66**, 4699 (1977).
- 20) J.D. Bernal, R.H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**, 525 (1933).
- 21) L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2680 (1935).
- 22) T.C.W. Mak, R.K. McMullan, *J. Chem. Phys.* **42**, 2732 (1965).
- 23) R.K. McMullan, G.A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* **42**, 2725 (1965).
- 24) D.W. Davidson, G.J. Wilson, *Can. J. Chem.* **41**, 1424 (1963).
- 25) S.K. Garg, B. Morris, D.W. Davidson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **68**, 481 (1972).
- 26) D.W. Davidson, M. Davies, K. Williams, *J. Chem. Phys.* **40**, 3449 (1964).
- 27) M. Davies, K. Williams, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 529 (1968).
- 28) R.E. Hawkins, D.W. Davidson, *J. Phys. Chem.* **70**, 1889 (1966).
- 29) S.R. Gough, S.K. Garg, D.W. Davidson, *Chem. Phys.* **3**, 239 (1973).
- 30) Y.A. Majid, S.K. Garg, D.W. Davidson, *Can. J. Chem.* **47**, 4697 (1969).
- 31) S.K. Garg, Y.A. Majid, J.A. Ripmeester, D.W. Davidson, *Mol. Phys.* **33**, 729 (1977).
- 32) S.R. Gough, E. Whalley, D.W. Davidson, *Can. J. Chem.* **46**, 1673 (1968).
- 33) S.R. Gough, R.E. Hawkins, B. Morris, D.W. Davidson, *J. Phys. Chem.* **77**, 2969 (1973).
- 34) B. Morris, D.W. Davidson, *Can. J. Chem.* **49**, 1243 (1971).
- 35) A. Venkateswaran, J. Easterfield, D.W. Davidson, *Can. J. Chem.* **45**, 884 (1967).
- 36) D.W. Davidson, S.R. Gough, F. Lee, J.A. Ripmeester, *Rev. Chim. Minérale* **14**, 447 (1977).
- 37) S.R. Gough, J.A. Ripmeester, D.W. Davidson, *Can. J. Chem.* **53**, 2215 (1975).
- 38) S.R. Gough, S.K. Garg, J.A. Ripmeester, D.W. Davidson, *Can. J. Chem.* **52**, 3193 (1974).
- 39) Y.A. Majid, S.K. Garg, D.W. Davidson, *Can. J. Chem.* **46**, 1683 (1968).
- 40) R.P. Auty, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.* **20**, 1309 (1952).
- 41) Y.P. Handa, *Can. J. Chem.* **63**, 68 (1985).
- 42) J.-C. Rosso, L. Carbonnel, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, **274C**, 1108 (1972).
- 43) O. Haida, T. Matsuo, H. Suga, S. Seki, *J. Chem. Thermodyn.* **6**, 815 (1974).
- 44) O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo, H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 935 (1987).
- 45) O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo, H. Suga, *J. Incl. Phenom.* **6**, 307 (1988).
- 46) Y.P. Handa, O. Yamamuro, M. Oguni, H. Suga, to be published.
- 47) O. Yamamuro, Y.P. Handa, M. Oguni, H. Suga, *J. Incl. Phenom.*, in press.
- 48) O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo, H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids* **49**, 425 (1988).
- 49) J.E. Callanan, E.D. Sloan, *Int. Gas. Res. Conf.*, 1012 (1983).
- 50) R.M. Barrer, A.V.J. Edge, *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **300**, 1 (1967).
- 51) D.R. Marshall, S. Saito, R. Kabayashi, *AIChE J.* **10**, 202, 723 (1964).
- 52) R. de Forcrand, *Compt. Rend.* **176**, 355 (1923).
- 53) R. de Forcrand, *Compt. Rend.* **181**, 15 (1925).
- 54) O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo, H. Suga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, 1269 (1987).
- 55) H. Suga, S. Seki, *J. Non-cryst. Solids* **16**, 171 (1974).
- 56) H. Suga, *J. Chim. Phys. Phys-Chim. Biol.* **82**, 275 (1985).
- 57) T. Matsuo, M. Oguni, H. Suga, S. Seki, J.F. Nagle, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47**, 57 (1972).
- 58) N. Bjerrum, *Science* **115**, 385 (1952).
- 59) Y. Tajima, T. Matsuo, H. Suga, *Nature* **299**, 810 (1982).
- 60) Y. Tajima, T. Matsuo, H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids* **45**, 1135 (1984).
- 61) O. Yamamuro, M. Oguni, T. Matsuo, H. Suga, *Solid State Commun.* **62**, 289 (1987).
- 62) M. Oguni, N. Okamoto, O. Yamamuro, T. Matsuo, H. Suga, *Thermochim. Acta* **121**, 323 (1987).
- 63) O. Yamamuro, T. Matsuo, H. Suga, *J. Incl. Phenom.*, in press.
- 64) T. Matsuo, Y. Kume, H. Suga, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 499 (1976).
- 65) D.W. Davidson, *Can. J. Chem.* **49**, 1224 (1971).