

論文

水素結合性液体二成分系における
ガラス転移と水素結合密度の関係

越智 稔, 松竹由絵, 武田 清

(受取日: 2007年7月11日, 受理日: 2007年10月2日)

Relation between Glass Transition and Hydrogen Bond Density
in Binary Mixtures of Hydrogen Bonded Liquids

Minoru Ochi, Yoshie Matsutake, and Kiyoshi Takeda

(Received July 11, 2007; Accepted October 2, 2007)

The glass transition temperatures for several hydrogen bonded mixtures have been presented to investigate the correlation between local structure and kinetic properties of supercooled and glassy liquids. The molar hydrogen bond n_{HB} was utilized to estimate the composition dependence of hydrogen bond density in mixtures. The change in local structure in the present systems on mixing was discussed according to the correlation between concentration dependences of the glass transition temperature and n_{HB} . The possibility for the formation of solvation structure caused by interaction analogous to hydrophobic interaction in aqueous solution was suggested for systems including *N,N,N',N'*-tetramethyl-1,2-propanediamine.

Keywords: hydrogen bond density; molar hydrogen bond; glass transition; clathrate-like structure

1. はじめに

過冷却液体のダイナミクスは、相互に関連しあった複雑な要因に支配されており、各々の物質についてガラス転移温度などの特性を理論的に予想することは容易ではない。^{1,2)} 一方で、ガラス転移温度を変化させる要因は、経験的に知られているものもある。代表的なものは分子量であり、比較的分子量の高分子化合物におけるガラス転移温度の分子量依存性はその高分子性を理解する一つの指標となっている。³⁾ また、炭化水素類やアルコール類など、同族物質間の比較では、低分子物質であっても分子量に対して正の相関を示す。^{4,5)} それに対して、アルコールと炭化水素を比較すれば、エタノール(分子量46.07)の T_g は約90 K⁶⁾で

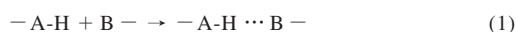
あるのに対し、ほぼ同じ分子量を持つ持つプロパン(分子量44.10)は約45 K⁴⁾と、水酸基の有無を除けば同じような分子構造と分子量を持つにもかかわらずガラス転移には大きな開きがある。このことは、炭化水素で主要な分子間相互作用が分散力であるのに対し、アルコールでは水素結合が重要な相互作用であることに起因している。さらに、水素結合性液体では、類似の分子サイズ、分子骨格の物質であれば、分子内に水素結合性置換基の多い物質ほど T_g は高くなる。以上のことから、水素結合性液体のガラス転移を決める要因には、分子量や分子骨格を含めた分子構造によって決まる要因と、水素結合の多寡によって左右される要因とがあることがわかる。

過冷却液体およびガラス転移領域における動的性質は、

一般に単純な指数関数から外れ、伸張指数関数などで表現される緩和過程に支配されている。^{5,7)} このようにゆっくりとした緩和過程は、何らかの不均一構造²⁾や協同的再配置領域 (CRR)⁸⁾の存在を考慮することにより説明される。これらの不均一構造は、数分子から数十分子程度の距離スケール⁹⁻¹³⁾を持ち、Van der Waals 液体から高分子融体まで、ガラス転移温度に到る過冷却液体において普遍的に存在するものと考えられている。一方前述のとおり、アルコールなどの水素結合性液体では、水素結合が重要な分子間相互作用となる。水素結合はVan der Waals 相互作用よりも強いいため、過冷却液体中の不均一構造も水素結合によって支配されていることが予想される。このことは、水素結合構造に変調を与えれば、同時にCRRの空間的スケールやその温度依存性などが変化する可能性があることを示唆している。特に低温においては、分子間相互作用の効果が大きくなるため、組成変化により連続的に微視的相互作用を変化させることができる混合系は、液体における局所構造とダイナミクスの変化について興味深い研究対象となる。そこで本研究では、溶液中の水素結合構造と分子ダイナミクスの関係を明らかにするため、混合による水素結合密度の変化に注目し、溶液のガラス転移温度の組成依存性ととの相関について検討した。

2. 水素結合密度とモル水素結合

一般に、水素結合における水素供与基をA-H、水素受容基をB-と表せば、水素結合は



と書ける。水素受容基B-は非共有電子対を持つが、A-H \cdots Bが同一直線上に位置し、B-の非共有電子対の電子密度が高くなる方向とA-Hの結合軸が一致する配置が安定な幾何学的配置となる。このことは実験的にも理論計算からも支持されていることから、¹⁴⁻¹⁶⁾ 一般の水素結合性液体においても、A-H結合軸がBの非共有電子対の向きと同一直線上に並んだ配置が安定であると考えられる。

水素結合の強さは、水素結合に関与する置換基に含まれるA、B原子の種類およびA、Bに結合した置換基の種類や共有結合の様式、さらにはA-B原子間の距離などによって決まる。本稿で主に考える物質は、分子内に水酸基、アミノ基もしくはそのメチル置換体を含む。これらの置換基は互いに中程度の強さの水素結合¹⁷⁾を形成するものばかりである。2個の水酸基間で形成される水素結合エネルギーの典型的な値は10~20 kJ mol⁻¹程度であり、¹⁷⁾ 室温において、メタノールの水酸基はその90%以上が水素結合を形成している。¹⁸⁾ 従ってここでは、水素結合をA-Hの水素原子1個とBの非共有電子対1個との間の結合形成として

取り扱い、系内の水素結合可能なすべての置換基が、必ず他の水素結合性置換基と水素結合を形成するという単純なモデルを考える。ガラス転移温度付近の低温では、液体構造もエネルギー的により安定な状態へと移行することから、室温よりもこのモデルの妥当性は高くなる。

単位体積あたりの水素結合の物質質量 (以下この量を水素結合密度と呼ぶ) を ρ_{HB} 、モル体積を V_m とすれば、

$$n_{HB} = \rho_{HB} V_m \quad (2)$$

が成り立つ。ここで n_{HB} は試料1モルあたりの水素結合の物質質量であり、以下モル水素結合と呼ぶ。類似の分子骨格を持ち、混合に伴うモル体積変化があまり大きくなければ、混合系における水素結合密度 ρ_{HB} はモル水素結合 n_{HB} に比例することを示している。水素結合形成が完全な状態では、モル水素結合 n_{HB} は系内の水素結合性水素と非共有電子対数のどちらか少ない方に一致することになり、分子構造から直接算出可能である。以下に1,2-プロパンジアミン (以下12PDA) とN,N,N',N'-テトラメチル-1,2-プロパンジアミン (以下TM-12PDA) の二成分系 (12PDA)_x(TM-12PDA)_{1-x}を例にとって n_{HB} の算出方法を示す。

まず、アミノ基1個には水素結合性水素が2個、非共有電子対が1個含まれている。12PDAは分子内にアミノ基を二つ持つため、分子内の水素結合性水素は全部で4個、非共有電子対は2個持つことになる。一方、TM-12PDAは12PDAのアミノ基の水素をメチル基に置換したものであるため、分子内には水素結合性水素を持たず、非共有電子対は2個持つ。12PDAのモル分率を x とすると、水素結合性水素は $4x$ 個、非共有電子対は $2x + 2(1-x) = 2$ 個となる。モル水素結合 n_{HB} は、これらうちの小さい方の値であるから、

$$n_{HB} = \begin{cases} 4x & (x < 0.5) \\ 2 & (x \geq 0.5) \end{cases} \quad (3)$$

と求められる。Fig.1にこの系のモル水素結合 n_{HB} の組成依存性を示した。

3. 実験

1,2-プロパンジオール (以下12PDO) (和光純薬社製; 試薬特級)、12PDA (和光純薬社製; 試薬特級) およびTM-12PDA (東京化成社製; 試薬特級) を用いた。12PDOと12PDAは購入した試薬を金属ナトリウムで脱水後、分留および真空蒸留により精製して使用した。TM-12PDAは購入した試薬を精製せずにそのまま用いた。混合試料は、各成分を乾燥窒素雰囲気中で20 ml 共栓付三角フラスコ内で混合して作成した。封入した各成分の質量を、化学天秤により秤量して試料の組成を求めた。吸湿を防ぐため、作

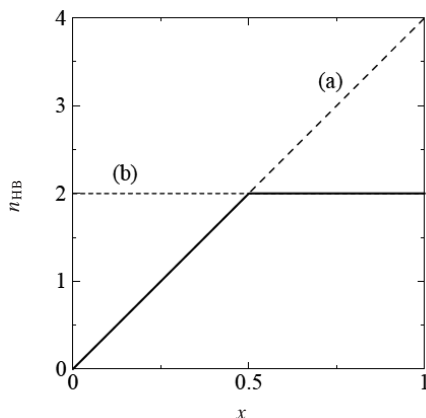


Fig.1 Concentration dependence of molar hydrogen bond n_{HB} in $(12PDA)_x(TM-12PDA)_{1-x}$ (solid line). Molar amounts of (a) hydrogen atom relevant to hydrogen bonding and (b) lone pair.

成した試料は乾燥窒素雰囲気中で保存した。

ガラス転移温度の測定は、研究室設置の熱流束型DSC装置（セイコー電子社製DSC10型）を用いて行った。レコーダーへ出力されるDSCおよび試料温度の信号をデジタルマルチメータ（Keithley社製DMM-2000型、スキャナカード内蔵）に入力し、 GPIB 経由でパーソナルコンピュータ（NEC製PC-9821Ne型）へと読み込んだ。

試料は、開放型試料容器にパスツールピペットを用いて数滴とり、あらかじめ窒素雰囲気とした試料チャンバー内に迅速に設置することにより吸湿を防いだ。一旦装置の到達可能な最低温度（ -150°C 以下）まで冷却した後、 2 K min^{-1} で加熱して測定した。 $(12PDA)_x(TM-12PDA)_{1-x}$ 系においては、一部の試料で相分離によると見られる二重ガラス転移現象が観察された。そのような試料では、空の開放型容器を設置した試料チャンバーを、あらかじめ窒素ガス雰囲気の下、液体窒素温度に冷却しておき、室温の液体試料を滴下することにより急冷を行って得た試料のDSC測定を行った。ガラス転移温度は、ガラス転移温度以下のベースラインの延長線と、ベースラインシフト途中の変曲点で引いた接線の交点における温度として決定した。

4. 結果

4.1 $(12PDA)_x(TM-12PDA)_{1-x}$ 系

TM-12PDAは、12PDAにおけるアミノ基の水素をすべてメチル基に置換したものであり、同じ骨格で水素結合性水素を排除した分子構造をしている。例として、 $x=0.5997$ の試料に対するDSC曲線をFig.2に示す。曲線(a)は室温から液体窒素温度まで約 -100 K min^{-1} の速度で急冷した試料の加熱方向でのDSC曲線であり、(b)は(a)を270 K

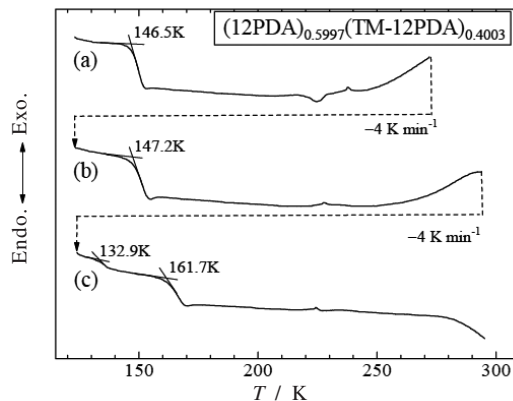


Fig.2 DSC curves for $(12PDA)_{0.5997}(TM-12PDA)_{0.4003}$ mixture with different thermal histories. (a) As quenched at $\sim -100\text{ K min}^{-1}$ from room temperature to liquid nitrogen temperature; (b) Cooled down at -4 K min^{-1} from 270 K; (c) Cooled down at -4 K min^{-1} from 290 K.

まで加熱した後に、(c)は(b)を290 Kまで加熱した後にそれぞれ平均 -4 K min^{-1} の速度で冷却して得た試料のDSC曲線である。(a)、(b)では単一のガラス転移が観測されており、ガラス転移温度の差は0.7 Kで、冷却速度の差を考慮すれば、両者は本質的に一致している。すなわち、これらの値は12PDAとTM-12PDAが均一に溶け合った溶液のガラス転移であると見なせる。一方(c)では、相分離を示す二重ガラス転移が観測されており、(b)の昇温過程において、270~290 Kの範囲で相分離が進行していたことを示唆している。実際、(b)のDSC曲線では、250 K以上で幅の広い発熱的異常が見られるのに対し、曲線(c)では同じ温度域でそのような発熱は見られない。これは、これらの温度領域において、均一な溶液が準安定的に存在していたものが、安定な相分離状態に移ったことによるものと思われる。一方、試料作成時には均一な溶液が得られたことから、室温もしくはより高い温度では再び均一な相が安定となるものと思われる。曲線(c)で見られる280 K以上の吸熱的異常は、再混合によるものと考えられる。同様の挙動は12PDAのモル分率 $x=0.2\sim 0.7$ の範囲において観測された。なお、Fig.2の各DSC曲線において、200~250 Kの温度範囲にちいさな発熱もしくは吸熱的異常が見られるが、これらの起源については現段階で明らかでない。

Fig.3に、単一のガラス転移が観測されたDSC曲線を示した。これらは、それぞれ仕込み濃度と同じ組成を持つ均一な溶液のガラス転移温度を表していると考えられる。 $x=1$ の試料において、190 K付近から大きく発熱的異常が観測されているのは、結晶化によるものである。他の試料で

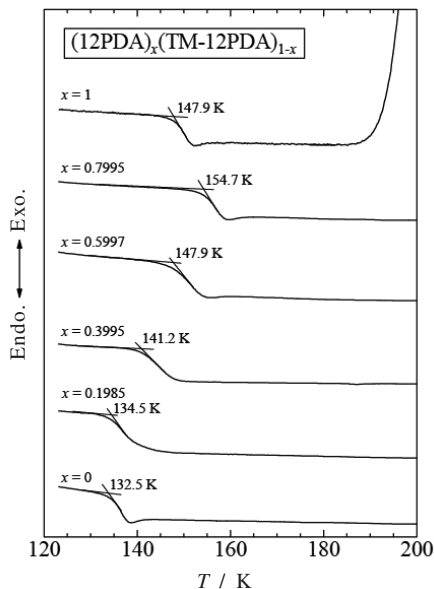


Fig.3 Selected DSC curves of $(12PDA)_x(TM-12PDA)_{1-x}$ showing single glass transition.

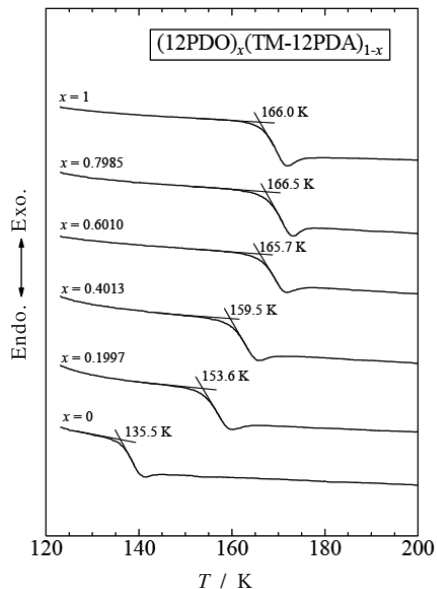


Fig.5 Selected DSC curves of $(12PDO)_x(TM-12PDA)_{1-x}$.

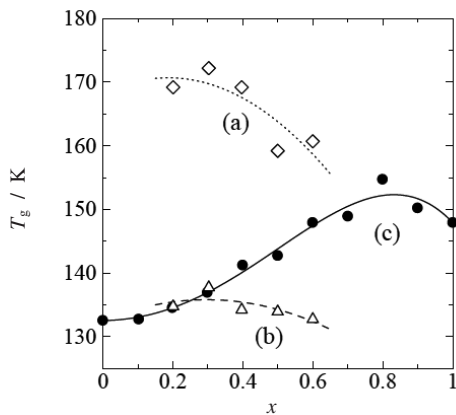


Fig.4 Glass transition temperatures plotted against total mole fraction of 12PDA. (a), (b): T_g values obtained by cooling at 5 K min^{-1} ; (c): T_g values obtained by cooling at 100 K min^{-1} .

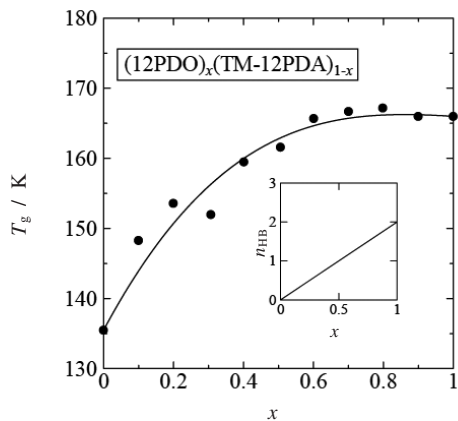


Fig.6 Composition dependence of T_g for $(12PDO)_x(TM-12PDA)_{1-x}$ system. Inserted figure shows calculated composition dependence of n_{HB} .

は結晶化による熱異常は観測されていない。Fig.4は得られたガラス転移温度を、全モル分率に対してプロットしたものである。(a), (b)は二重ガラス転移が観測された試料の、各ガラス転移温度を仕込み濃度に対して示したものであり、(c)はFig.3で示したように単一のガラス転移を示した試料に対するガラス転移温度を示したものである。(c)は全体としてなめらかな変化を示しているのに加え、明らかに $x =$

0.8付近に極大を持つ。

4.2 $(12PDO)_x(TM-12PDA)_{1-x}$ 系

1,2-プロパンジオール (12PDO) は12PDAのアミノ基を水酸基に置き換えた物質である。 $(12PDO)_x(TM-12PDA)_{1-x}$ 系のDSC曲線の例をFig.5に示す。いずれも 5 K min^{-1} で冷却した試料の測定結果である。全濃度領域にわたって単一のガラス転移が観測され、相分離らしき徴候も見られなかった。Fig.6は T_g を12PDOのモル分率に対し

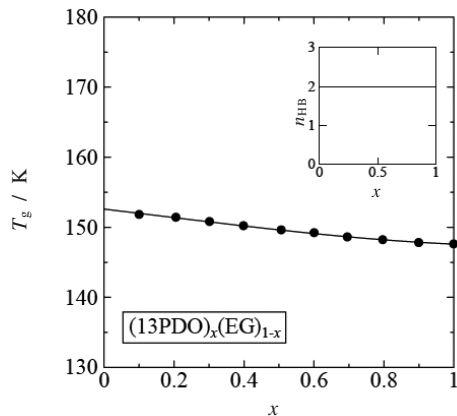


Fig.7 Composition dependence of T_g for $(13PDO)_x(EG)_{1-x}$ system reproduced from Ref. 17. Inserted figure shows calculated composition dependence of n_{HB} .

てプロットしたものである。明らかな極大は示さないが、かなり大きな曲率を示している。

5. 考察

5.1 ガラス転移温度の組成依存性における異常

Gordonら¹⁹⁾は、エントロピー理論⁸⁾に基づき、正則溶液の熱力学的性質から溶液のガラス転移温度の組成依存性を予想する方法を提案した。筆者ら^{20,21)}は同様の方法を用いて低分子溶液のガラス転移現象から、混合に伴う熱力学関数に関する情報を取り出す方法を提案した。これらのモデルによれば、正則溶液系では、ガラス転移温度は組成に対して単調な変化を示す。^{21,22)} 通常、ガラス転移は種々のパラメータに対して急激な変化を示すことは少ないが、正則系の振る舞いはこのことと矛盾しない。逆に、ガラス転移温度の組成依存性に極大が出現した場合、たとえば分子レベルでの構造変化のような、特異な現象を伴うことを示唆している。その例として、分子間化合物の形成によりガラス転移温度の組成依存性に極大が表れる例が報告されている。²³⁾

$(12PDA)_x(TM-12PDA)_{1-x}$ 系では、 T_g の組成依存性には $x=0.8$ 付近に明らかな極大が現れ、この付近において、分子レベルでの構造形成が起こっていることを示唆している。他方、 $(12PDO)_x(TM-12PDA)_{1-x}$ 系では、明瞭な極大にこそなっていないものの、ガラス転移温度の組成依存性に大きな曲率が見られる。ガラス転移温度の組成依存性が、分子構造の違いによる要因と構造変化などに基づく要因を共に反映していること、および各純成分のガラス転移温度がもともと 30 K 程度異なっていることを考慮に入れると、

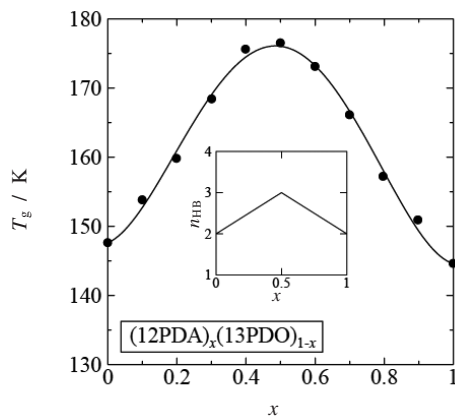


Fig.8 Composition dependence of T_g for $(12PDA)_x(13PDO)_{1-x}$ system reproduced from Ref.18. Inserted figure shows calculated composition dependence of n_{HB} .

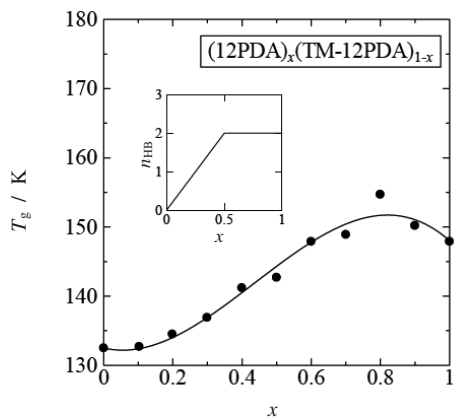


Fig.9 Composition dependence of T_g for $(12PDA)_x(TM-12PDA)_{1-x}$ system. Inserted figure shows calculated composition dependence of n_{HB} .

ガラス転移温度の組成依存性が大きな曲率を持つことは、この系においても中間濃度域での構造形成が起こっている可能性を示唆している。

5.2 ガラス転移温度とモル水素結合の相関

各系におけるガラス転移温度の組成依存性と水素結合密度を比較するため、それぞれにモル水素結合 n_{HB} の組成変化を挿入図として示したものを、既報の系に対する計算値とともに **Fig.6~9** に示す。中間濃度域におけるガラス転移温度の変化をより明瞭にするため、既報のデータは、純成分のガラス転移温度が互いに近い値を持つ系を選んで示し

た。これにより、分子構造の違いなど、各分子に特有な性質に基づくガラス転移温度の違いによる影響を、ある程度取り除いた比較が可能であると考えられる。

Fig.7は、エチレングリコール (EG) と1,3-プロパンジオール (13PDO) の系に対するガラス転移温度の組成依存性である。この系は同数の水酸基を持つアルコールどうしを混合した系であり、 n_{HB} は組成によらず変化しない。このような系では、ガラス転移温度がほぼ直線的に変化している。多価アルコールどうしの二成分系溶液では、ほぼ同様の振る舞いをする事が報告されている。²⁰⁾ 一方**Fig.8**は、12PDAと13PDOの系に対する結果であり、二価アミンと二価アルコールからなる二成分系である。²¹⁾ この系はガラス転移温度の組成依存性に明らかな極大が現れる。挿入図に示すように、 n_{HB} にも極大が現れ、中間濃度域で水素結合密度が増大することが示唆される。ガラス転移温度の組成依存性に見られる極大は、アミン-アルコールの二成分系でしばしば観測されている^{21,24,25)}が、中間濃度域でのこのような水素結合形成がガラス転移温度の増大をもたらしているものと考えられる。本系では、室温における混合熱測定で、中間濃度域で著しい発熱が観測されており、²⁶⁾ 水素結合密度の増大に基づくものと解釈することができる。この点でも n_{HB} による水素結合密度の見積りの妥当性が支持されている。これらの系においては、 n_{HB} の組成依存性とガラス転移の組成依存性には明らかな相関が見られる。

Fig.6と**9**は $(12PDO)_x(TM-12PDA)_{1-x}$ 系および $(12PDA)_x(TM-12PDA)_{1-x}$ 系に対するガラス転移温度と n_{HB} の組成依存性を示している。前者の n_{HB} は単調に増加するのに対し、後者は中間濃度域まで上昇し、以後一定値となる。ガラス転移温度も類似の濃度変化を示していることから、水素結合密度の変化による解釈がある程度有効であることを示唆するようと思われる。一方で n_{HB} には極大が現れないにもかかわらず、 $(12PDA)_x(TM-12PDA)_{1-x}$ 系ではガラス転移温度に極大が存在し、また $(12PDO)_x(TM-12PDA)_{1-x}$ 系では、極大にこそならないが、ガラス転移温度が大きく上に凸の変化を示している。このことは、これらの系では、 n_{HB} では説明できない過剰な構造形成が起こっていることを示唆している。

5.3 可能な水素結合構造モデル

TM-12PDA分子は、水素結合性水素を有しないことから、純粋なTM-12PDAでは水素結合が形成されることはない。更にTM-12PDAのような三級アミンでは、立体障害により、窒素原子の電子軌道が完全な sp^3 混成軌道から外れて平面性が高くなった結果、電子対供与性が弱くなることが知られている。もし三級アミンの非共有電子対が水

素結合に全く関与しないとすると、たとえば $(12PDA)_x(TM-12PDA)_{1-x}$ 系では全組成領域にわたって $n_{HB}=2x$ と表され、水素結合密度の単調増加を示唆するため、やはりガラス転移の極大を説明することはできない。すなわちTM-12PDAを含む系の挙動は、いずれも通常の水素結合以外に過剰な構造形成が起こっていることを強く示唆している。

エタノール-水系において、水のモル分率を x とすると、 $n_{HB}=x+1$ となり、溶液内の水素結合密度は単調に変化することが示唆される。よく知られているように、この系では、粘度の組成依存性に極大が現れる。²⁷⁾ このことは、エチル基周囲の水分子が疎水性相互作用による水和構造を形成する際に過剰な水素結合形成を伴ったためと考えられている。²⁸⁾ $(12PDA)_x(TM-12PDA)_{1-x}$ 系および $(12PDO)_x(TM-12PDA)_{1-x}$ 系においても同様の現象がおきているものと思われる。たとえば**Fig.10**に示すように、TM-12PDAは溶液中でほとんど水素結合に参加しておらず、その周囲で12PDAあるいは12PDOがアミノ基あるいは水酸基どうしの水素結合系を形成していると考えられる。この場合、エタノール-水系からの類推により、各純成分中よりも強く水素結合ネットワークを形成しているとすれば、ガラス転移温度の上昇を説明することが可能である。このような構造は、いわば水溶液における疎水性相互作用に類似の相互作用に基づいて形成されるクラスレートの構造であるといえる。

ガラス転移温度付近の低温においては、エンタルピー効果がエントロピー効果よりも重要となる。TM-12PDAのように立体効果で非共有電子対の供与性が低くなっている場合、たとえアミノ基や水酸基との間で水素結合を形成したとしても、その結合は比較的弱く安定化も小さいのに対し、低温で**Fig.10**のような構造形成がおこれば、各置換基はより強い結合により安定化されると考えてよい。従ってこのような構造形成は、室温と比較して、低温においてより大きな効果を持つ可能性が高い。即ち $(12PDA)_x(TM-12PDA)_{1-x}$ 系のように、クラスレートの構造の形成によりガラス転移温度の組成依存性が極大を示すような系では、粘度や誘電率など、他の動的性質の組成依存性にも極大が現れるものと考えられ、さらにその極大は低温ほど明瞭となることが予想される。

5.4 過冷却液体における相分離挙動の差

Fig.10のようなクラスレート構造は、気体水和物を形成する水溶液系²⁸⁾のように、分子間相互作用が非相溶的な傾向を持つ水素結合性液体においてしばしば観測される。今回測定した $(12PDA)_x(TM-12PDA)_{1-x}$ 系では、徐冷試料で二重ガラス転移が観測された。この現象は、相分離により現れた濃度の異なる2種類の相が、それぞれ異なるガラス

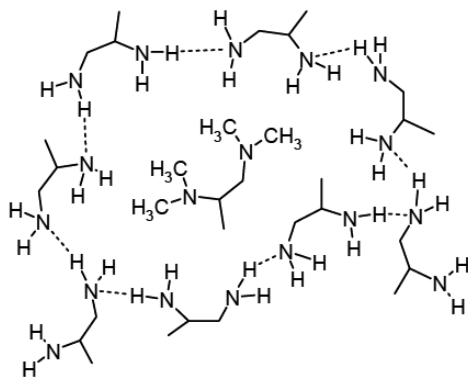


Fig.10 Schematic illustration of a possible local structure for $(12PDA)_x(TM-12PDA)_{1-x}$ system.

転移温度を示した結果と考えるのが自然である。このような相分離が存在していることは、非相溶的相互作用の存在を意味しており、低温下の溶液中にクラスレートの構造が形成されるという描像と矛盾しない。

一方急冷試料では、単一のガラス転移が観測されていることから明らかなように、相分離を回避して均一なガラス状態を全組成領域にわたって作成することに成功した。しかしながらFig.4の曲線(a)で示されるように、相分離試料における高温側のガラス転移温度は、急冷試料のガラス転移温度の最大値よりも約10~15 K程度高い値を示している。一般に同一組成であれば、徐冷試料は急冷試料よりも低いガラス転移温度を示すことから、このガラス転移温度の差は有意なものである。これが正しければ、高いガラス転移を示す相の組成を $x=0\sim 1$ の範囲に見いだすことができないことを意味している。今のところ、この問題を矛盾なく解釈することはできないが、本系の平衡相挙動を解明することにより理解が進む可能性もある。

6. 結論

物質の速度論的性質と平衡の熱力学的性質は、互いに独立な基礎に立脚した理論体系により理解される性質と考えられ、厳密にその相関を論じる理論体系は存在しない。しかし液体のダイナミクスを平均構造との関係から論じることができるとおり、われわれはしばしば暗黙のうちに両者の連関を仮定している。本研究では、モル水素結合 n_{HB} という簡単なパラメータを用いて、速度論的性質であるガラス転移と溶液中の水素結合密度との相関を論じた。 n_{HB} は、分子間水素結合を作りやすい物質どうしの系では、ガラス転移温度の組成依存性について、定性的な説明を与えることが可能であることが示された。他方、 $(12PDA)_x(TM-12PDA)_{1-x}$ 系および $(12PDO)_x(TM-12PDA)_{1-x}$ 系では、

n_{HB} ではガラス転移温度の組成依存性を説明するのが困難であることから、クラスレートの構造の存在を示唆していることを示した。一価のアルコールでは、純物質中でも逆ミセル構造が形成されているという報告もある^{29,30}。これは、いわば親水性置換基と疎水性置換基の同居する純物質中において、親水性置換基どうしが凝集したことによってできる構造と考えられる。このような構造形成は、本描像で議論したクラスレートの構造の形成と矛盾しない。このように特異な局所構造形成に対しては、具体的な実験的検証が難しいため、推量に頼らざるを得ないことが多い。本稿で考察した n_{HB} も、それをを用いた議論が直接的証拠を与えるとはいえない。しかしながら、分子構造だけから計算可能な量であることから、 n_{HB} は水素結合構造と溶液物性探索のための簡便な指標として有用なパラメータとなりうると思われる。

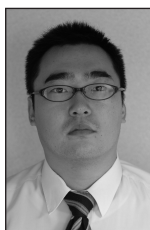
文献

- 1) たとえばL.-M. Wang and R. Richert, *J. Phys. Chem.* **111**, 3201 (2007). およびその参考文献
- 2) M. D. Edigar, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51**, 99 (2000).
- 3) 大津隆行, "改訂高分子合成の化学", 化学同人 p.12 (1979); 岡小天編著, "レオロジー入門", 第12版, 工業調査会 (1988).
- 4) K. Takeda, M. Oguni, and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids* **52**[8], 991 (1991).
- 5) E. Donth, "The Glass Transition", Springer-Verlag Berlin (2001).
- 6) O. Haida, H. Suga, and S. Seki, *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 1133 (1977).
- 7) K. Binder and W. Kob, "Glassy Materials and Disordered Solids", World Scientific Publishing, Singapore (2005).
- 8) G. Adam and J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139 (1965).
- 9) G. P. Johari and M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **53**, 2372 (1970); G. P. Johari and M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **55**, 4245 (1971); L. Wu and S. R. Nagel, *Phys. Rev. E* **46**, 11198 (1992).
- 10) 藤森裕基, 小國正晴, 熱測定 **23**[2], 60 (1996).
- 11) U. Tracht, M. Wilhelm, A. Heuer, and H. W. Spiess, *J. Magn. Reson.* **140**, 460 (1999).
- 12) M. T. Cicerone, F. R. Blackburn, and M. D. Edigar, *J. Chem. Phys.* **102**[1], 471 (1995).
- 13) O. Yamamuro, I. Tsukushi, A. Lindqvist, S. Takahara, M. Ishikawa, and T. Matsuo, *J. Phys. Chem. B* **102**, 1605 (1998).
- 14) K. Morokuma, *Accts. Chem. Res.* **10**, 294 (1977).
- 15) P. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4875 (1977).

- 16) M. A. Spackman, *J. Phys. Chem.* **91**, 3179 (1987).
- 17) G. A. Jeffrey, "An Introduction to Hydrogen Bonding", Oxford (1997).
- 18) A. H. Narten and A. Habenschuss, *J. Chem. Phys.* **80**, 3387 (1984).
- 19) J. M. Gordon, G. B. Rouse, J. H. Gibbs, and W. M. Risen Jr., *J. Chem. Phys.* **66**, 4971 (1977).
- 20) K. Takeda, K. Murata, and S. Yamshita, *J. Non-Cryst. Solids* **231**[3], 273 (1998).
- 21) K. Takeda, K. Murata, and S. Yamshita, *J. Phys. Chem. B* **103**[17], 3457 (1999).
- 22) 正確には、過冷却液体の过剩エントロピーが消失する温度、即ちカウツマン温度の組成依存性が単調となることが導かれる。カウツマン温度との相関を仮定することによりガラス転移温度の組成依存性が単調となると推測される。
- 23) M. Nagahama, H. Suga, and O. Andersson, *Thermochim. Acta* **363**[1], 165 (2000); 菅 宏, 熱測定 **29**[3], 115 (2002).
- 24) A. V. Lesikar, *J. Chem. Phys.* **66**[10], 4263 (1977).
- 25) L.-M. Wang and R. Rechert, *J. Phys. Chem. B* **109**[22], 11091 (2005).
- 26) T. Kimura, T. Ozaki, Y. Nakai, K. Takeda, and S. Takagi, *J. Therm. Anal.* **54**[1], 285 (1998).
- 27) Y. Tanaka, Y. Matsuda, H. Fujiwara, H. Kubota, and T. Makita, *Int. J. Thermophys.* **8**[2], 147 (1987); H. Kanno and Y. Maeyama, *Chem. Phys. Lett.* **210**, 107 (1993).
- 28) F. Franks, "Water (Second Edition): a Matrix of Life", RSC Paperbacks, The Royal Society of Chemistry (2000).
- 29) M. A. Floriano and C. A. Angell, *J. Chem. Phys.* **91**, 2537 (1989).
- 30) L.-M. Wang and R. Richert, *J. Phys. Chem.* **109**, 8767 (2005).

要 旨

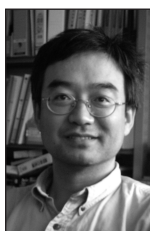
数種の水素結合性液体二成分系のガラス転移温度を測定し、過冷却液体およびガラス状態における局所構造と速度論的性質の関係について検討した。溶液系の水素結合密度の組成変化を、モル水素結合 n_{HB} により見積った。ガラス転移温度とモル水素結合の組成依存性の相関から、混合にともなう局所構造の変化について考察した。特に N,N,N',N' -テトラメチル-1,2-プロパンジアミンを含む系においてはクラスレートの構造形成の可能性が示唆された。



越智 稔 Minoru Ochi
鳴門教育大学卒業後現在呉市立和庄中学校教諭
趣味：楽器演奏, ドライブ



松竹由絵 Yoshie Matsutake
鳴門教育大学卒業後現在横浜市初音が丘小学校教諭
趣味：趣味 旅行、温泉めぐり



武田 清 Kiyoshi Takeda
鳴門教育大学学-教育学部自然系講座所属, Dept. Chemistry, Naruto University of Education, TEL. 088-687-6429, FAX. 088-687-6022, e-mail: takeda@naruto-u.ac.jp
研究テーマ：低分子物質の準安定状態の熱物性
趣味：スポーツ観戦, パソコンいじり