



## 高圧力下における水素結合性結晶の構造変化 ーガスハイドレートのケージ占有性ーその4

佐々木重雄<sup>1</sup>，市捷吾<sup>1</sup>，大澤敢汰<sup>1</sup>，鈴木優汰<sup>1</sup>，飯沼大翔<sup>1</sup>，鹿島大瑚<sup>1</sup>，  
丹羽健<sup>2</sup>，永江峰幸<sup>3</sup>

1 岐阜大学工学部，2 名古屋大学大学院工学研究科，3 東京薬科大学薬学部

キーワード：アルゴンハイドレート，KBr，結晶構造，ゲスト占有率，圧力依存性

### 1. 背景と研究目的

ガスハイドレートの圧力誘起構造変化のメカニズム，ゲストガス分子のホストケージ占有率は明らかになっているとは言い難い。そこで，本研究では高圧力下にあるガスハイドレートの単結晶および粉末試料のX線回折測定を行い，詳細な構造解析を試みることを目的としている。今回はこれまでの測定結果をベースに校正用粉末試料 KBr と希ガスハイドレート sII 相単結晶の測定を行いその詳細構造の評価を試みた。

### 2. 実験内容

校正用試料である KBr 粉末と約 90  $\mu\text{m}$  の大きさの単結晶アルゴンハイドレート sII 相 (Fig.1) を単結晶 X 線回折測定用ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) に封入した。試料の封入は岐阜大学で行い，X 線回折測定はあいしシンクロトロン光センター (BL2S1) で行った。

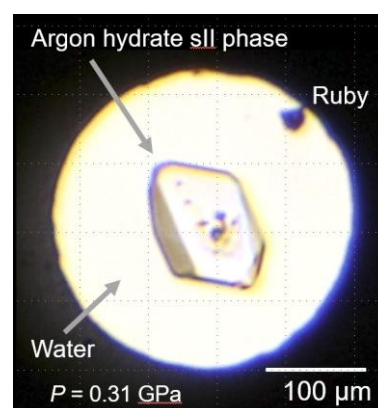


Fig.1 Single crystal of Argon hydrate sII phase in a high-pressure DAC.

### 3. 結果および考察

粉末 KBr 試料から得られた粉末 X 線回折像に対して K および Br 原子の占有率が 1 になるようにダイヤモンド・アンビルの吸収係数を決定した。この吸収係数を用いてアルゴンハイドレート sII 相単結晶に対する X 線回折像の X 線の偏光を含めた強度補正を行い，iMOSFLM，SHELXL[1]より構造最適化を試みた。まだ，精密な構造解析には至っていないため，水分子を 1 原子として扱い解析を行っている。算出したアルゴンハイドレート sII 相の S1（小）ケージと L（大）ケージのアルゴン原子占有率の圧力依存性を Fig.2 に示す。低温での Takeya ら

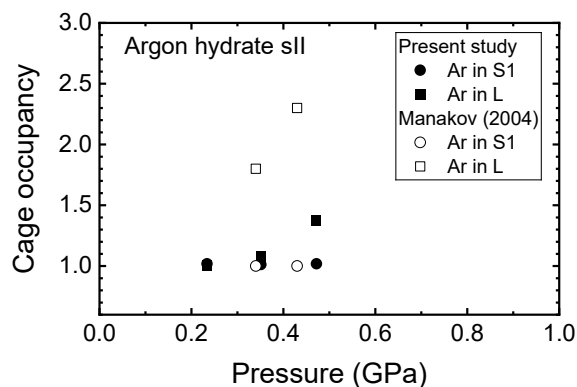


Fig.2 Pressure dependence of cage occupancy for Argon hydrate sII phase at room temperature.

[2]の粉末 X 線回折測定では，S1，L ケージともに占有率は 1 以下，また Manakov ら[3]の高圧力下の結果は L ケージに 2 個包接されていることが報告されている。それらに対して我々の結果は，加圧とともに L ケージに包接されているアルゴン原子数が約 1.0 から 1.5 に増加することを示しており，Manakov らの結果とは大きく異なっている。今後は回折線の強度補正および構造解析の精度を高めていきたい。

### 4. 参考文献

1. T.G.G. Battye *et al.*: Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr., **67**, 271 (2011) ; G.M. Sheldrick: Acta Crystallogr. Sect. C Struct. chem., **71**, 3 (2015).
2. S. Takeya and A. Hachikubo: ChemPhysChem, **20**, 2518 (2019).
3. A.Yu. Manakov *et al.*: J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. **48**, 11 (2004).