

包接水和物におけるホスト・ゲストの秩序化過程の基礎的研究

Ordering processes of host-guest disorder in clathrate hydrates

代表研究者	大阪大学理学部教授 Prof., Fac. of Sci., Osaka Univ. Hiroshi SUGA	菅 宏
協同研究者	大阪大学理学部助教授 Assoc. Prof., Fac. of Sci., Osaka Univ. Takasuke MATSUO	松尾 隆 祐
	大阪大学理学部助手 Res. Assoc., Fac. of Sci., Osaka Univ. Osamu YAMAMURO	山 室 修

A clathrate hydrate is a rare inclusion compound in the sense that both of host and guest molecules are orientationally disordered. Thermodynamics of formation of the clathrate hydrate as well as dynamic aspects of both component molecules have been extensively studied especially in USSR and Canada. These are important basic researches in view of a large quantity of natural gas hydrate existing in many ocean sediments or land deep below permanently frozen ground. Such disordered crystals generally exhibit on cooling one or more phase transitions to attain their ordered phases that satisfy third law of thermodynamics. Absence of any ordering transition in the clathrate hydrates has puzzled us for a long time.

The host lattice composed of water molecules through the hydrogen bonding forms several types of Archimedes' polyhedra, in which a variety of the guest molecules of suitable size are enclathrated. The hydrogen-bonded networks are similar to that of hexagonal ice. We believed that the absence of any transition phenomenon in the clathrate hydrates is due to a kinetic hindrance and tried to find out their ordered phases by doping the crystals with particular impurity which might hopefully release the freezing process. Tetrahydrofuran (THF), acetone (Ac), and trimethylene oxide (TMO) were chosen as the guest species which have various molecular sizes and dipole moments. As expected, each pure hydrate crystal showed a glass transition at around 80K associated with freezing out of water reorientational motion of the host lattice. However, the specimen doped with KOH in the mole fraction of 10^{-4} exhibited a first order phase transition at 71.9K, 46.6K and 34.5K for the THF, Ac and TMO hydrate crystals, respectively. The associated entropy change is roughly $2.4 \text{ JK}^{-1}(\text{H}_2\text{O mol})^{-1}$ for all of them and corresponds to that associated with order-disorder transition in hexagonal ice. Dielectric measurement clarified that the THF and Ac molecules order concomitantly at the phase transition. Thus, the low temperature phases of the THF and Ac clathrate hydrates are believed to be in ordered state. The relaxation time for the water reorientational motion was found to reduce drastically by the doping. The reduction factor is 10^{10} for THF and 10^{12} for Ac hydrate crystals at 70K.

Thus the reorientational motion of water in the hydrogen-bonded network is accelerated dramatically by a minute amount of KOH dopant and release the system from the kinetically immobilized state to the equilibrium state. This results in the appearance of the ordering transition for the doped specimen within a laboratory time instead of a geological time for the pure specimen. We cannot control the time, but we can control the relaxation time of molecular motion by doping a particular type of impurity which infringes locally the rule governing the motion in the crystal. The dopant acts like a sort of catalysis and we shall need a new definition to denote the process: perhaps doping chemistry.

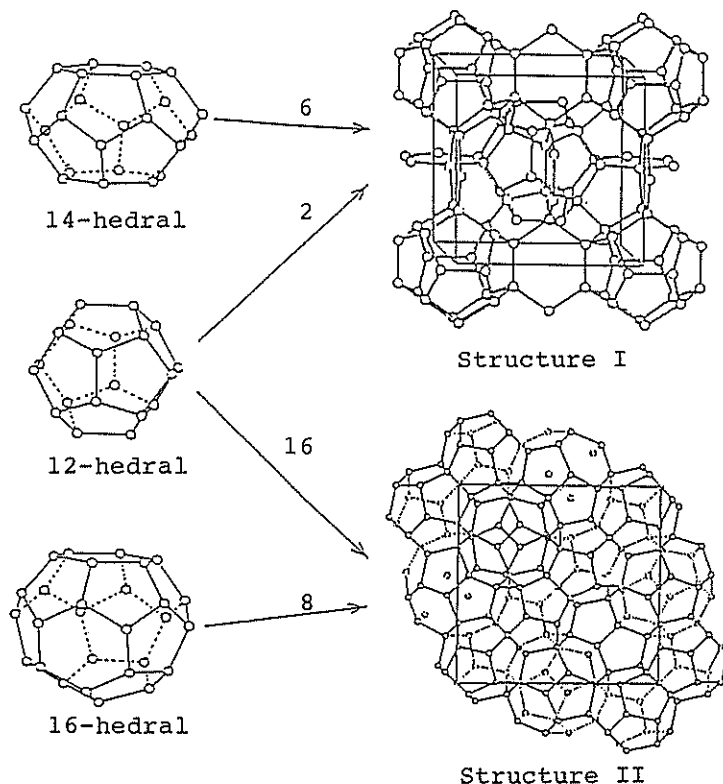


図1. I型およびII型包接水和物の結晶構造

研究目的

包接水和物 (Clathrate hydrate) は、水に親和力の弱い物質が水と 0°C 付近で共存した際に生じる立方晶の結晶である。水分子は水素結合によって正五角十二面体、十四面体および十六面体の籠型ホスト格子を形成し、その中に疎水性分子が閉じ込められる。天然にも多量に存在し、メタンやエタンを含む天然包接水和物はソビエトやカナダの凍土地帯、メキシコ湾海底などに多量に埋蔵されていることが分かり、将来の石油危機に使用しうる貴重な天然資源として注目を集めている。ソビエトやカナダでは国家プロジェクトの一つとして、その基礎的・応用的研究が盛んである。大気中に増大する炭酸ガスによる地球の温室効果はこれら天然包接水和物の分解を促進し、放出されたメタンやエタンはさらに温室効果を加速するという悪循環を誘発するので、その基礎研究はゆるがせにできない。我が国でも大企業などで

発生する炭酸ガスを包接水和物として固定し、熱力学的に安定に存在しうる深海底に貯蔵するプロジェクトが進行し始めており、地球環境科学の立場からも重要視される。また、水と油は我々の常識に反して非常に強い相互作用を及ぼし合う系であることが近年明らかにされ、生体関連物質疎水基の周りの水の構造変化を誘起する疎水性相互作用を研究するモデル物質ともなっている。包接水和物の代表的な2種類の結晶構造を図1に示した。

熱力学的立場からみて包接水和物は興味あるランダム系である。ホスト格子を形成する水素結合では六方晶氷と同じく陽子位置の乱れ、ないしは水分子の配向乱れがある。またゲスト分子もほぼ球対称の籠の中で乱れた配向状態にある。自然は低温で秩序を好むものであり、多くのランダム系は相転移を経由して熱力学第三法則を満足する、すなわちエントロピー零の秩序結晶相に移るのが

常である。これまで多くの科学者の研究にもかかわらず、包接化合物で相転移が観測された例はない。これは水と同様、再配向運動に必要な緩和時間が低温で長くなり、仮想的転移点に達する前に乱れた状態のまま凍結するためと考えられる。我々はすでに氷に極微量の特殊な不純物をドーピングすることにより、その緩和時間を1億分の1ほど短縮化することに成功し、72Kで秩序氷を世界に魁けて実現した。この技法を適用すれば、包接水和物でも秩序化は不可能ではないとの確信から、この問題を取り上げることを試み、併せて誘電率測定から構成分子の動力学的解明を行うことを目的として、本研究を開始した。

研究経過

各物質の純試料および不純物ドーピング試料の熱的研究は、既設の断熱型カロリメーターを用いて行った。ただし、気体分子をゲストとする包接水和物については数十〜千気圧下のゲストと水を約1か月かけて0°C近傍に保持することにより、ほぼ理想的組成比の試料を作成するため、気体を圧媒体とする高圧下断熱カロリメーターを使用した。室温で液体のゲスト分子の場合には、水とゲスト液体を混合して冷却することにより、試料が作成される。この際、調和融解を起こす場合には問題がないが、非調和融解を示す系ではまず氷を生じ、包晶点下で水と水溶液との包晶反応によって目的とする試料が得られるが、固相反応は一般に長時間を要し、約1か月かけて均一な組成の試料を得ることができた。これは包晶点以下に存在する共融現象の消失によって確認することができる。

純試料の場合にはいずれも緩和時間が長くなることに関連して分子運動の凍結に対応するガラス転移を示す。その緩和を長時間にわたって追跡することにより、緩和を支配する活性化過程の動力学的解析を行うことができるが、試料作成と同様に長い時間と労力を必要とすることから、測定はすべてコンピューターによる自動化によって行われた。すなわち、8桁全自動抵抗ブリッジを英国より購入し、抵抗温度換算表を内蔵したパソコンに入力して熱容量データに変換した。これにより

手動測定の精度・確度を落とすことなくオンライン方式で長時間測定が可能となり、長いエンタルピー緩和を研究する重労働から解放されるようになった。

動的性質を研究するための誘電率ブリッジも整備され、4〜300Kの温度領域で自動的に誘電率の周波数および温度依存性が精密に求められるようになった。これらのデータより誘電緩和時間が求められ、エンタルピー緩和時間との直接比較が可能となった。

構造解析のための中性子回折実験は、世界一強力なパルス中性子源と、世界一分解能の高い粉末回折装置を有するRutherford Appleton研究所との従来からの共同研究の延長として、包接水和物の構造解析もプロジェクトの一つとして加えることに同意が得られた。このための出張経費として本財団から50万円が初年度経費として賄われたが、本年はBritish Councilからの援助金50万円が得られ、9月中旬に共同研究者の一人が同研究所を訪問して構造決定の研究に従事することになっている。

研究成果

(1) テトラヒドロフラン (THF) 包接水和物

この水和物はII型に属し、136個の水分子より成る単位格子中に存在する8個の十六面体中のみTHF分子が包接される。理想的にTHF分子が占有すればTHF·17H₂Oの組成となる。すでにカナダのDavidson博士一派による誘電率測定より、1kHzの外部電場に対し、一つは水分子再配向の凍結に基づく120K付近の誘電分散、一つは籠中のTHF分子の運動の凍結に基づく20K付近の誘電分散が観測されている。さらにカナダのWhite博士らの低温熱容量が測定されており、何の熱異常も存在しないと報告されている。しかし詳細にそのデータを検討すると、85K近傍にわずかな熱異常が認められる。そこでTHF·16.64H₂O組成の純試料に対して再測定を行った結果が図2である。すなわち、85K付近に明らかな熱容量ジャンプが存在し、それと併行してガラス転移特有の系統的な自発的溫度変化が観測される。試料を70Kで3日間放置すると、熱容量ジャン

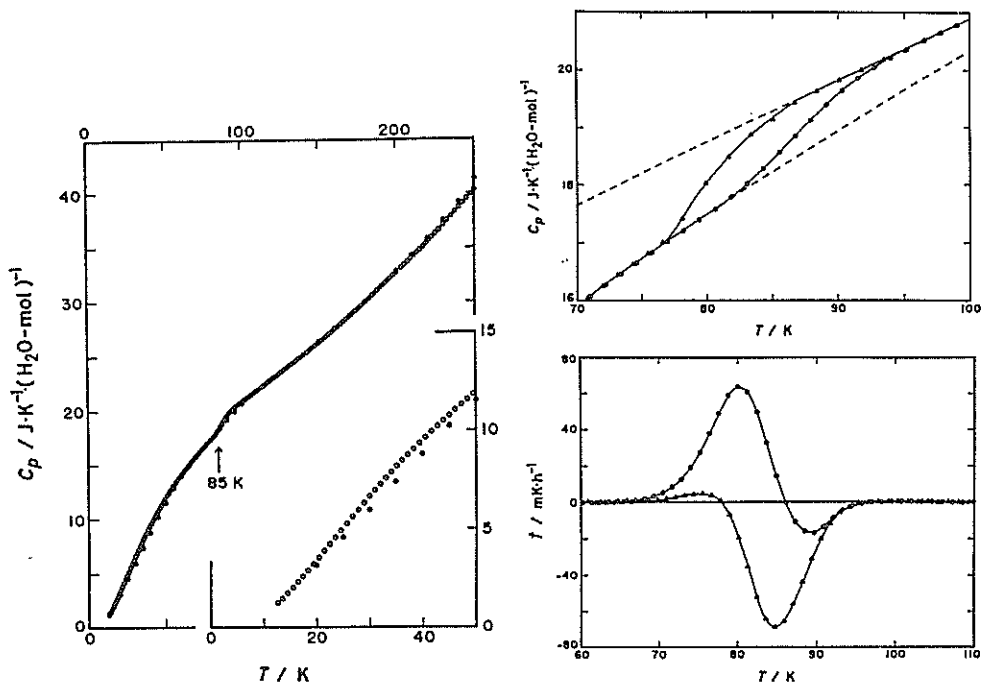


図2. (左) THF·16.64H₂O 結晶の水 1 mol に換算した熱容量
(右) 85K 付近の熱容量異常拡大図 (上) と自発的温度変化 (下)

は低温側に移動し、吸熱のみの自発的温度変化となる。このガラス転移温度は誘電分散の結果と良く対応する。マルチフリケンシー LCR メーターを用いて純試料の誘電率および誘電損失の測定を行ったが、全体として Davidson らの測定データと良く一致する。Cole-Cole プロットより誘電緩和時間の分布を示すパラメーター α は 150K で 0.06, 200K で 0.04, 270K で 0.03 といずれも小さく、ほぼ Debye 型分散に近いことを示している。自発的温度変化速度より求めたエンタルピー緩和時間は 80.8K で 3850 秒となり、誘電緩和時間のアレニウスプロットをこの温度域に補外した値と良く一致する。エンタルピー緩和が起こるガラス転移点近傍では、誘電率にも時間変化が起こることを新たに見いだした。この温度域では、すでに高温側誘電分散が終わった後であり、したがって周波数無限大に相当する ϵ_{∞} の値が時間とともに変化する現象は、ホスト格子の凍結した水素結合系のプロトン配置の短距離秩序度が時間とともにゆるやかに発達し続ける過程に相

当するもので、その時間変化は

$$\epsilon_{\infty}(t) = A \exp(-t/\tau) + B$$

の関数形で良く再現され、この式から求めた緩和時間 τ も、上記のアレニウスプロット上にのる。

ホスト格子の水分子再配向運動の緩和時間を短縮化するため、氷で有効に作用した水酸化カリウムを 1.8×10^{-4} モル分率だけドーブした試料では、劇的な変化が観測された。すなわち、61.9K に一次相転移を示し、その高温側に短距離秩序の残存に基づく大きな裾が高温側まで続く。その結果を図3に示した。高温側の裾はガラス転移による熱容量異常と良く一致する。転移エントロピーは THF·16.64H₂O モル当たり $42.6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 、あるいは水 1 モルに換算すると $2.36 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となり、六方晶氷の秩序・無秩序転移に伴う値 $2.33 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ に近い。水分子の秩序化したホスト格子の中でゲスト分子はさらに低温まで運動を続けていることが推定されたが、誘電率測定の結果はこれを否定した。すなわち、転移点直下で誘電率は屈折率の 2 乗に相当する ϵ'_{∞} に等しい値

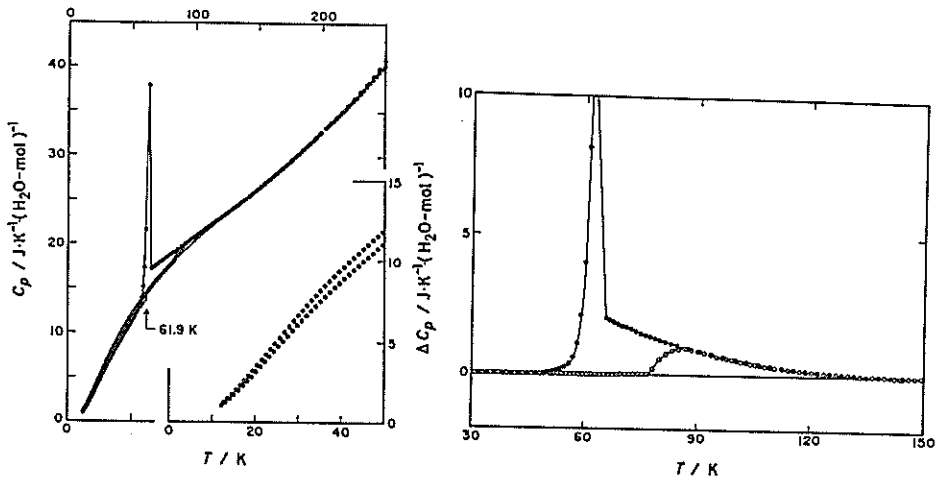


図3. (左) KOH ドープ THF 水和物の一次相転移
(右) 相転移による過剰熱容量 (いずれも水 1 mol に換算)

となり、もはや低温誘電分散は観測されない。恐らく水分子の双極子モーメントの整列によって籠の中心に強力な静電場が発生し、これが極性ゲスト分子に優先配向の場を提供することによって考えられる。

重水素化試料 $C_4H_8O \cdot 17D_2O$ の KOD ドープ試料を作成し、高温無秩序相 (80K) と低温秩序相 (5 K) での中性子回折実験を行った。80K での回折線の大部分は一次転移点で分裂し、この相転移により高温相の空間群 $Fd\bar{3}m$ の対称性が、正方晶または斜方晶以下に低下していることを示している。しかし、低温相のピークは異常な広がりをみせ、このままでは構造解析を行うことは可能ではない。恐らく相転移に伴う大きな格子歪が原因の一つであると考えられるが、数回の温度上下によっても改善の兆しがみられず、断念せざるを得なかった。しかし、高温相での乱れの性質については順調に解析が進められている。十六面体の 2 回軸に THF 分子の 2 回軸を平行に向ける配向、およびこれと等価な 6 通りの配向をランダムにとる構造、宿主格子の水素結合系には可能な二つの安定位置に重水素原子を 1/2 の確率でおいた統計構造を仮定すると、信頼度因子 R が最も小さくなって 6.7 まで下げることができた。これに THF 分子全体の熱振動を補正して R 因子をさらに小さくすることを試みている。昨年度、次々

節で述べるアセトン包接水和物についても類似の秩序化相転移を発見したので、Rutherford Appleton 研究所に申請した結果、マシンタイムを得ることに成功したので、本年 9 月に山室助手が実験を進める予定である。

(2) 単原子気体包接水和物

非極性単原子分子 Ar, Kr, Xe を包接した水和物についても研究を行った。この裡、Ar のみが II 型になり、他は I 型水和物を構成する。Ar では十二面体、十四面体の両方に入るので、理想的組成は $Ar \cdot 6.67H_2O$ となる。この作成の為に Ar ガス 1000 気圧下で 0°C 近くの水を長時間放置した。生成は水・氷の界面で促進することが明らかとなったので、-5°C ~ +10°C の温度サイクルを繰り返して、残存する氷の融解熱測定により生成率を確認した。ほぼ 1 か月かけて理想比のものを作り得たので、その熱容量測定を行い、図 4 に示す結果を得た。純試料では相転移現象は勿論、ガラス転移の存在も見いだされなかった。宿主格子の熱容量を氷の値で代用すると、ゲスト分子の熱容量が得られる。球対称に近い籠の中を動き回る粒子の受ける場は Pöschl-Teller ポテンシャル

$$V(x) = \frac{h^2 a (a-1)}{8 m d_0^2 \sin^2 [(x/d_0) - (1/2)]}$$

で良く近似される。 m は粒子の質量、 d_0 は籠の直径、 a は壁の硬さを表すパラメーター、 h はプラ

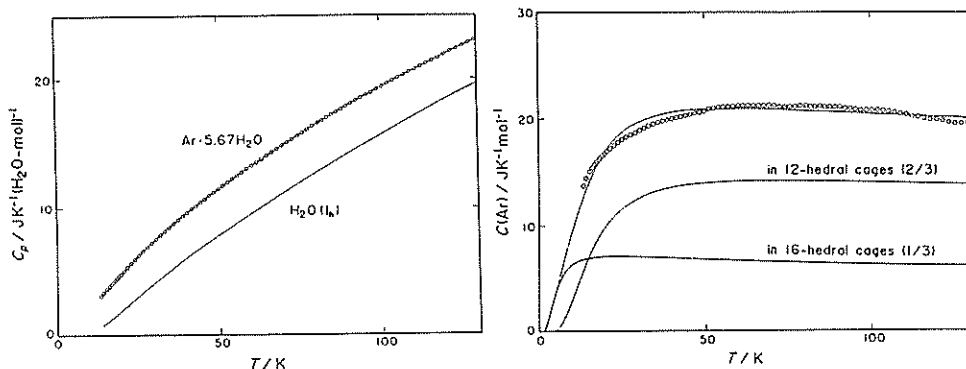


図4. (左) Ar·5.67H₂Oの熱容量曲線(水1 molに換算)
(右) 籠の中のArによる熱容量の測定値(O)と計算値(線)

ンク定数である。これをシュレーディンガー方程式に入れて解くと、粒子のエネルギー固有値が簡単な解析関数

$$\varepsilon_n = (h^2/8md_0^2)(a+n)^2 \quad n=0, 1, 2, \dots$$

で求められる。籠の大きさは分かっているので、 a をパラメーターとして実測値を再現するよう最適化したのが図4(右)である。

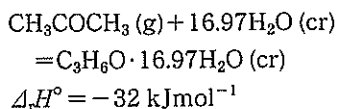
KOHをドープした試料では、55Kにガラス転移が観測された。すなわちこの温度付近で短距離秩序が発生していることは明らかであるが、相転移を誘起するには至らない。相転移が出現するためにはKOHドープは必須であるが、ゲスト分子の極性に助けられていることも見逃せない。したがって、ゲスト分子の極性の大きさを変えて、秩序化の研究を進めることが必要と考えられる。

(3) アセトン包接水和物

アセトン分子の双極子モーメントは2.88 Dで、THFの1.63 Dより大きい。分子のファンデルワールス直径も630 pmで、THFの590 pmよりいくぶん大きい。ゲスト分子の大きさと極性の差が相転移に及ぼす効果をみることは興味深いと考えられる。共にII型の構造であるが、THFの場合と異なり非調和融解を示すので、理想組成の溶液を冷却するだけでは作成できない。したがって、包晶点252K以下の温度に約1か月保持することにより、均一組成の試料を得ることができた。

純試料に対する熱容量測定の結果はTHF純試料と類似して90Kに約 $0.64 \text{ JK}^{-1}(\text{H}_2\text{O mol})^{-1}$ の跳びをもつガラス転移が観測され、この温度で水分子の再配向運動が凍結することが明らかとなった。エンタルピー緩和時間は85Kで約 10^4 s 、78Kで 10^5 s となる。Arrheniusプロットの傾きより水分子再配向運動の活性化エネルギーは 21.2 kJ mol^{-1} となり、THF水和物の場合の 19.4 kJ mol^{-1} に近い。すでにDavidsonらによって測定されている誘電緩和時間とも良く対応する。 $1.8 \times 10^4 \text{ mol}\%$ のKOHをドープした試料では、THFと同じく緩和時間が劇的に短縮されて水分子の凍結が解放され、46.6Kに一次相転移が観測された。そのエントロピー変化は $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 16.97 \text{ H}_2\text{O}$ 1 molに対し $42.1 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 、あるいは水1 molに換算して $2.48 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となる。

融解は252Kでの分解融解に伴う大きなピークに続き、267.3Kまでの間に氷がアセトン水溶液に溶解する過程に伴う緩やかなピークが観測される。非調和型融解に伴うエンタルピー変化が正確に測定されたのはこれが初めてである。この値にアセトン・水の混合エンタルピー、アセトンの蒸発エンタルピーを加算すると、273.15Kでのアセトン包接水和物の生成エンタルピーが決定された。



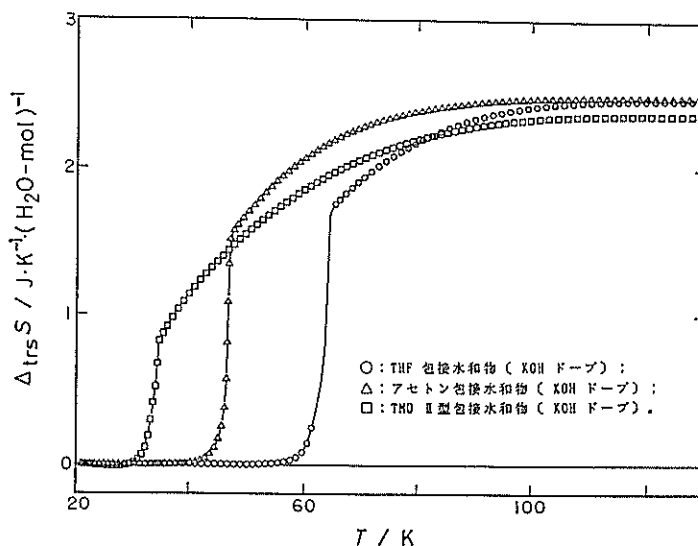


図5. II型包接水和物の相転移に伴うエントロピー変化 (水 1 mol 当り)

KOH ドープ試料の誘電率を 20 Hz~1 MHz の周波数域, 20~150K の温度域で測定した。転移点直下の誘電率は ϵ_{∞} の値に相当し, 純試料で見いだされた低温誘電分散はもはや観測されないことから, アセトン分子も水分子の配向秩序化に伴って秩序状態になったことを示している。KOH ドープ試料の誘電緩和時間は, 例えば 70K で約 10^{-6} s となり, この温度での純試料の値と比べると, 実に 1 兆分の 1 にまで短縮化されたことになる。この KOH の触媒的役割が, 純試料で凍結してしまった相転移を実験室時間で観測可能にしたのである。

(4) トリメチレンオキシド (TMO) 包接水和物

TMO の双極子モーメントは 1.93 D, ファンデルワールス直径は 550 pm で, 形が THF やアセトンに比べてやや小さいことから, I 型と II 型の両方の包接水和物を形成する珍しい系である。いずれの型も非調和融解を示し, その生成に極めて長時間を要することから, 生成速度の早い KOH ドープ試料についてのみ研究を進めた。ドーパントはいずれも 1.8×10^{-4} mol% になるよう調整した。

まず, アセトンや THF と同じ II 型の TMO 水和物の KOH ドープ試料は, 同じように一次相転

移が 34.5K に発見された。その転移エントロピーは $40.4 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, あるいは水 1 mol 当たり $2.36 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となり, THF やアセトンと良く似た挙動を示す。ただし, 著しく異なる点はその誘電的挙動である。明らかに誘電率変化は相転移の存在を示しているにもかかわらず, TMO 分子は低温相で依然として再配向運動を行い, 低温で誘電分散を示すことである。ただし, これは純試料で見られるものとは異なっており, 明らかにホスト格子の秩序化の影響を反映している。なぜ, 一方ではホスト格子の秩序化に伴ってゲスト分子も秩序化するのに, TMO ではそれが起こらないのであろうか? ホスト格子の水分子の配向秩序化の仕方が異なっていて, ゲストの位置に静電場を作り出さないものであろうか? これは極めて大きな疑問として, 今後に残された課題である。

三つの II 型水和物の転移エントロピーを温度の関数として図 5 に示した。全体のエントロピー変化は水 1 mol 当たり $\sim 2.3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ と同じであるが, 相転移温度の低い物質ほど転移の高温側で獲得する変化量が大きくなる点は興味深い現象である。

今後の課題と発展

純粋試料では凍結していた分子運動が, 極微量

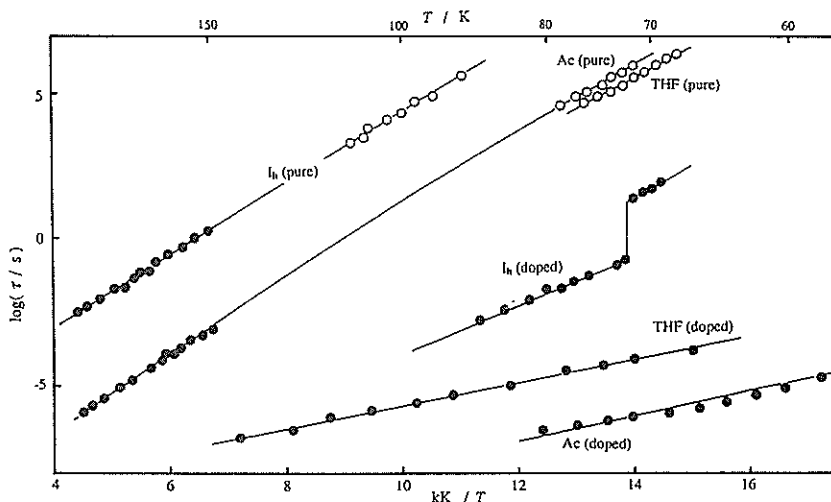


図 6. 氷および包接水和物における水分子の再配向緩和時間

の KOH のドーピングにより、本来の平衡性質としての秩序化転移現象を示すことは全く興味深い。氷および包接水和物における水分子再配向運動の緩和時間が、極微量の KOH により、どのように変化するかを図 6 にまとめた。氷では 90K で約 10^8 の因子、THF 水和物では 10^{10} 、アセトン水和物に至っては 10^{12} の因子で促進されるという劇的効果である。これは、水素結合を形成する水分子が OH^- イオンで置換されると、水素結合上に陽子をもたない L 型配向欠陥を生じることになり、完全結晶で要求される大きな協同現象的配向の性格を断ち切ることによるものと考えられる。L 型配向欠陥は純試料でも存在するとされているが、その濃度は極端に低いので、この欠陥を人工的に作ることにより飛躍的な緩和時間の短縮化を促し、非平衡系を平衡系へと変換させるものであろう。

人間は時間を制御することは不可能であるが、分子運動の速度を制御することは不可能ではない。特殊な第二成分をドーピングすることによって系の動的性質を飛躍的に変化させ、非平衡系を平衡系に、あるいはその逆の過程を実現すれば、化学の世界はさらに豊かなものとなる。化学はこれまで、複雑な混り物から純粋物質を抽出し、その性質の精密測定を通じて成長を遂げてき

た。今や特性評価された物質は数百万に達するであろう。この中の特殊な二成分を制御された量で組合せ、その運動を制御する因子を取り除くことによって、その動的性質を劇的に変化させることは化学者の夢の一つであろう。「ドーピング化学」とでも呼ぶべき新しい分野を更に開拓したい。

謝 辞 本研究を遂行するに当たり、目的の一部は未完成とはいふものの、全体として予期以上の成果を得ることができた。英国製抵抗ブリッジは最低でも数日かかるエンタルピー緩和の自動測定に偉力を発揮し、省力化に大きな役割を演じた。誘電率ブリッジは各温度で、種々の周波数に対する誘電率、および誘電損失を短時間の裡にデジタル表示で与えてくれ、測定の精度向上とスピード化につながった。このような楽しい研究の機会を与えて下さった日産科学振興財団および選考委員の先生方、ご推薦頂いた日本化学会に心より御礼申し上げるしだいである。

発表論文

論文発表

- 1) Y. P. Handa, O. Yamamuro, M. Oguni and H. Suga, Low-temperature heat capacities of Xe and Kr clathrate hydrates, *J. Chem. Thermodyn.*, 21, 1249 (1989).
- 2) O. Yamamuro and H. Suga (Invited Review

- Article), Thermodynamic study of clathrate hydrates, *J. Therm. Anal.*, **35**, 2025 (1989).
- 3) O. Yamamuro, N. Kuratomi, T. Matsuo and H. Suga, Heat capacity and phase transition of acetone clathrate hydrate, *Solid State Commun.*, **73**, 317 (1990).
 - 4) O. Yamamuro, Y. P. Handa, M. Oguni and H. Suga, Heat capacity and glass transition of ethylene oxide clathrate hydrate, *J. Incl. Phenom.*, **8**, 45 (1990).
 - 5) O. Yamamuro, T. Matsuo and H. Suga, Dielectric study on pure and KOH-doped tetrahydrofuran clathrate hydrate, *J. Incl. Phenom.*, **8**, 33 (1990).
 - 6) N. Kuratomi, O. Yamamuro, T. Matsuo and H. Suga, Heat capacity and glass transition of acetone clathrate hydrate. *J. Chem. Thermodyn.*, **23**, 397 (1991).
 - 7) H. Suga, T. Matsuo and O. Yamamuro, Thermodynamic study of ice and clathrate hydrates, *Pure and Appl. Chem.*, in press (1991).
 - 8) H. Suga, T. Matsuo and O. Yamamuro, Slow dynamics of proton orderings in ice and clathrate hydrates, Proc. Intern'l Conf. on Physics and Chemistry of Ice, in press, 1991.
- 口頭発表
- 1) 倉富直行, 山室 修, 松尾隆祐, 菅 宏, アセトン包接水和物の熱的および誘電的研究, 分子構造討論会, 札幌, 1989年9月.
 - 2) O. Yamamuro, N. Kuratomi, T. Matsuo and H. Suga, Transition Phenomena in Some Clathrate Hydrates, 2nd Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis, Osaka, June 1990.
 - 3) H. Suga (Plenary lecture), Relaxational Proton Ordering in Ice and Related Compounds, 21st French Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, Clermont-Ferrand, May 1990.
 - 4) O. Yamamuro, N. Kuratomi, T. Matsuo and H. Suga (Invited lecture), Heat Capacity and Glass Transition in Acetone Clathrate Hydrate, 42nd US Calorimetry Conference, Michigan, July 1990.
 - 5) 倉富直行, 山室 修, 松尾隆祐, 菅 宏, トリメチレンオキシド包接水和物のホスト・ゲスト秩序化過程の熱力学的研究, 26回熱測定討論会, 福岡, 1990年11月.
 - 6) H. Suga (Plenary lecture), Clathrate Hydrates as Glassy Crystals, 7th Italian Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, Bari, Dec. 1990.
 - 7) H. Suga, T. Matsuo and O. Yamamuro (Plenary lecture), Thermodynamic Study of Ice and Clathrate Hydrates, IUPAC Conference on Calorimetry and Chemical Thermodynamics, Moscow, June 1991.