

テトラヒドロフラン包接水和物の相転移の同位体効果と誘電率

私たちは、昨年の本レポートにおいて、KOHをドーブしたテトラヒドロフラン (THF) 包接水和物の相転移について紹介しました。この相転移は、KOHによって再配向運動を活性化された水分子が、秩序化することに関係していると考えられます。しかし、転移エントロピー ($2.4 \text{ J K}^{-1} (\text{H}_2\text{O}-\text{mol})^{-1}$) の説明をはじめ、水分子の秩序化の程度やゲスト分子の転移点での変化など、まだ分からないことがたくさんあります。そこで今回、KODをドーブした重水素化THF重水和物 ($\text{C}_4\text{D}_8\text{O} \cdot 17\text{D}_2\text{O}$: 以下D試料と略す) の熱容量測定と、KOHをドーブした普通のTHF水和物 (H試料) の誘電率測定を行いましたので、その結果を紹介したいと思います。

D試料は、40%KOD重水溶液 (D化率98%) を重水 (D化率99.75%) に滴下した後、 THF-d_8 (D化率99.5%) と真空中で混合しました。KODのモル分率は、同じ 1.8×10^{-4} 、溶液の組成は $\text{THF-d}_8 \cdot 16.77 \text{ D}_2\text{O}$ です。誘電率測定は、純粋な試料とKOH ($x = 1.8 \times 10^{-4}$) をドーブした試料の両方で行いましたが、溶液の組成は、それぞれ $\text{THF} \cdot 16.59 \text{ H}_2\text{O}$ と $\text{THF} \cdot 16.61 \text{ H}_2\text{O}$ です。

図1にD試料 (●) の水1モルあたりの熱容量を、昨年のH試料 (○) の熱容量と共にプロットしました。D試料でも、H試料 (61.9 K) とほぼ同じ60.9Kに一次転移が見出されました。高温側に長い裾を引く点でも、両者の熱容量は良く似た傾向を示しています。図2は両者の転移による過剰のモル熱容量です。熱容量のベースラインは、共に40 K以下と140 K以上のデータを3次式でフィットすることにより決定しました。この方法は両者の比較に主眼を置いたた

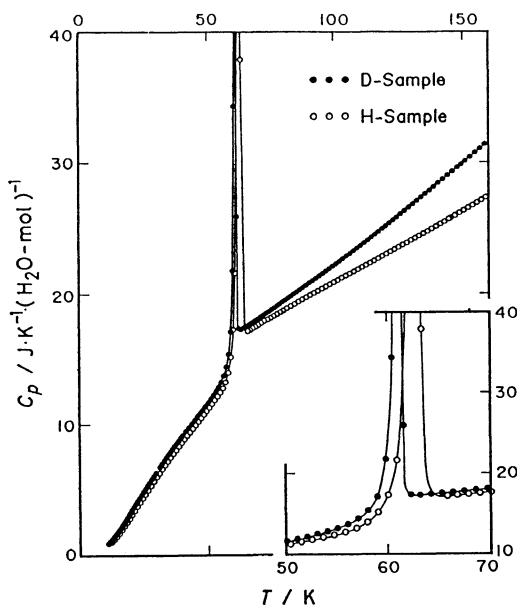


Fig. 1 Heat Capacities of KOD ($x = 1.8 \times 10^{-4}$)-doped THF- d_8 -deuterate (●) and KOH ($x = 1.8 \times 10^{-4}$)-doped THF- h_8 -hydrate (○).

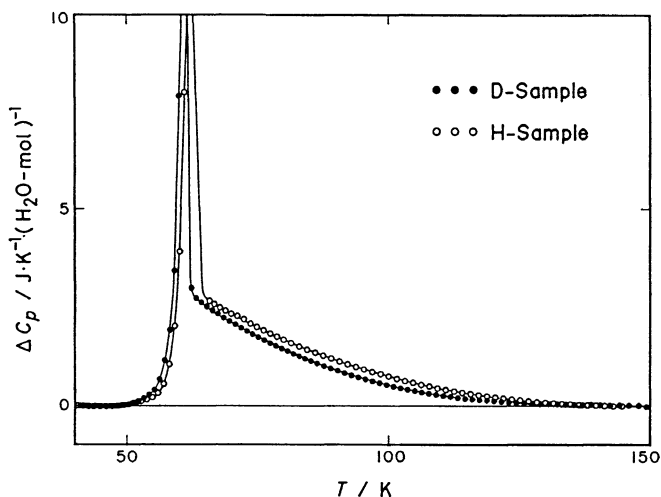


Fig. 2 Excess heat capacities of KOD ($x = 1.8 \times 10^{-4}$)-doped THF- d_8 -deuterate (●) and KOH ($x = 1.8 \times 10^{-4}$)-doped THF- h_8 -hydrate (○).

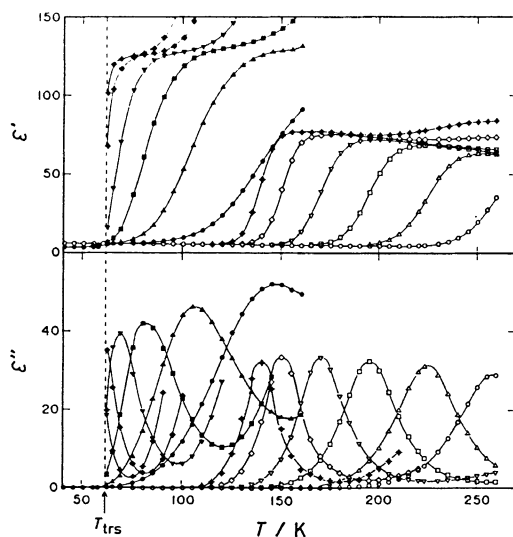


Fig. 3 Temperature dependence of ϵ' (upper) and ϵ'' (lower) of the pure (open symbols) and KOH ($x = 1.8 \times 10^{-4}$)-doped (closed symbols) THF-hydrate. $\circ$: 1 MHz, $\triangle$: 100 kHz, $\square$: 10 kHz, ∇ : 1 kHz, $\diamond$: 100 Hz, $\oplus$: 20 Hz.

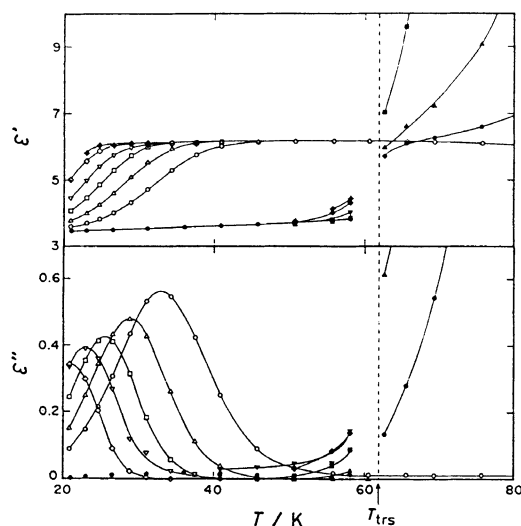


Fig. 4 Low temperature part of Fig. 3.

め、昨年の方法とは少し異なっています。転移エントロピーは、D試料で $2.61 \text{ JK}^{-1} (\text{H}_2\text{O} - \text{mol})^{-1}$ 、H試料で $2.57 \text{ JK}^{-1} (\text{H}_2\text{O} - \text{mol})^{-1}$ とほぼ同じでした。以上の結果から、D試料とH試料は、同じ転移のメカニズムを持つと考えてよさそうです。この結果は、将来、D試料の中性子回折実験を行うときに重要になるでしょう。

転移温度に対する負の重水素効果が観測されたのは興味深いことです。六方晶水をはじめ、他のほとんどの水素結合系の秩序化転移が正の重水素効果をもつことから、この結果はTHF水和物の相転移が水素結合系のみ現象ではないことを示唆しています。

図3に高温側、図4に低温側のドーブ試料(黒印)と純試料(白印)の誘電率 ϵ' と損失 ϵ'' を示します。 $\circ$, $\triangle$, $\square$, ∇ , $\diamond$, $\oplus$ の印は、それぞれ1 MHz, 100 kHz, 10 kHz, 1 kHz, 100 Hz, 20 Hzに対応しています。130~250 Kと20~40 Kに見られる誘電分散は、それぞれ水分子とTHF分子の再配向に関係したものです。KOHをドーブすることによって、水分子の再配向緩和時間が飛躍的に減少しています(たとえば150 Kでは純試料の10'分の1に)。この図で最も興味深いのは、ドーブ試料の転移点(図中の破線)での ϵ' と ϵ'' の変化です。水分子の分散は62 Kで消失し、さらに純試料では62 K以下に見られたTHF分子の分散も観測されませんでした。

以上の結果は、誘電率測定時間スケール(20 Hz~1 MHz)の範囲内ではありますが、次の2点を結論するのに十分です。(1)水分子の配向は転移点で“完全に”秩序化する。(2)THF分子の配向も水分子と同時に秩序化する。(2)の結論は、昨年議論した、転移点以下でドーブ試料の熱容量が純試料の熱容量より小さくなる理由を説明しています。包接水和物のゲスト・ホストが、かなり強くカップルしていることは古くから指摘されていましたが、本研究でそれを実験的に裏づけることができました。

参考文献

山室 修, 松尾隆祐, 菅 宏, 第24回熱測定討論会(東京), 1201 A (1988).