

熱測定と誘電率測定で見た新しい3次元水素結合結晶 [H₃₁O₁₄] [CdCu₂(CN)₇] の相転移

今回紹介します [H₃₁O₁₄] [CdCu₂(CN)₇] 結晶は、共同研究者の東京大学のグループによって新しく合成されたもので (S. Nishikiori and T. Iwamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 20, 1555(1993)), 氷や包接水和物などと同じように、結晶内に水分子からなる3次元水素結合ネットワークをもっています。既に行われているX線回折やNMRの実験から、この結晶内の水分子は、室温で配向無秩序状態にあり、200K付近で水分子に関すると考えられる相転移を起こすことがわかっています。

室温相の基本構造は、Cd²⁺イオンと図1に示したピロシリケート型 [Cu₂(CN)₇]⁵⁻ イオンを単位とした黄鉄鉱型です (空間群 P3a の cubic, a=12.94 Å, Z=4)。図1で、Xは disorder した 1/2 ずつの N 原子と C 原子を表しています。結晶の3重回折軸に沿って Cu-(CN)-Cu 結合を持ち、この軸のまわりで12個の水分子が、水

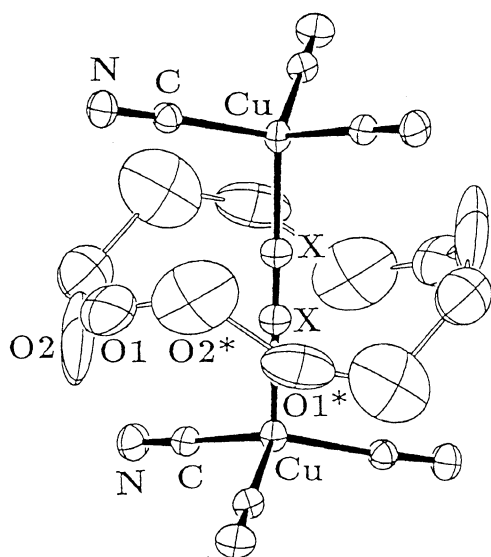


Fig.1 View of the pyrosilicate-like [Cu₂(CN)₇]⁵⁻ and the ring of the 12 hydrogen-bonded water molecules. The Cu-(CN)-Cu axis is on the $\bar{3}$ axis.

素結合によりリングをつくっています。さらに、このリングは、残りの2個の水分子によって隣のリングに架橋されており、結晶内で珍しいタイプの3次元水素結合ネットワークを形成しています。なお、X線回折実験では水素の位置については決定されていません。

今回の実験の目的は、この結晶の相転移の機構を、熱容量測定と誘電率測定から明らかにすることです。熱容量は、研究室既設の断熱型熱量計を用いて、14-340Kの温度範囲で測定しました。誘電率は、130-280Kの温度範囲、20Hz-1MHzの周波数範囲で、冷却方向と昇温方向について測定しました。また、試料は、粉末試料をディスクに加圧成形したものを用いました。

まず、熱容量測定の結果を図2に示します。217.5Kに鋭く立ち上がる一次相転移が観測されました。高温側には、何らかの short-range order の進行に対応する過剰熱容量が見られます。このように高温側に裾をもつ相転移の形は、氷や包接水和物のような3次元水素結合系における水分子の配向秩序化転移の形と良く似ています。

図3は、転移による過剰エントロピーの温度変化を示した図です。一次転移成分で約7割、高温側の裾で残り3割を獲得し、その総和は

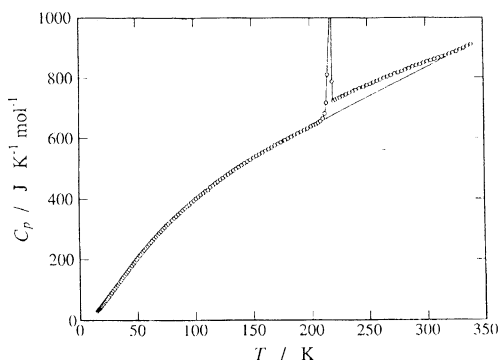


Fig.2 Molar heat capacity of [H₃₁O₁₄] [CdCu₂(CN)₇] crystal

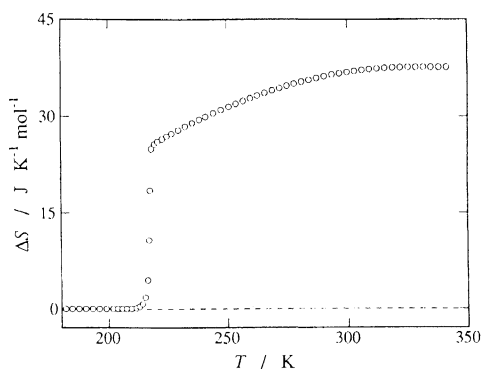


Fig.3 Excess entropy of $[\text{H}_{30}\text{O}_{14}][\text{CdCu}_2(\text{CN})_7]$ crystal

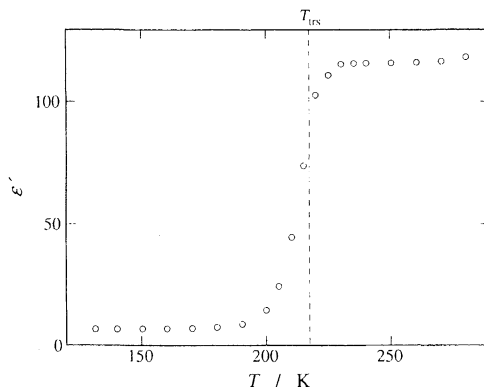


Fig.4 Real part of the dielectric permittivity of $[\text{H}_{30}\text{O}_{14}][\text{CdCu}_2(\text{CN})_7]$ crystal at 1kHz

$37.5\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となりました。これを水 1mol 当たり換算すると $2.68\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ($R \ln 1.38$) になります。“氷の規則”に従う系の配向のエントロピーは、ほぼ、ポーリングの理論値 $R \ln (3/2)$ になります。今回得られた転移エントロピーが、この値に近いことから、この相転移は、水分子の配向秩序化によるものであり、さらに、高温相で水分子は、“氷の規則”に従う disorder をしているものと考えられます。

図4は、誘電率の実部 ϵ' の温度変化を示したものです。周波数 1kHz で、昇温方向についてのみプロットしました。このように転移点で急激に ϵ' が増加しています。静的誘電率 ϵ_s は、六方晶氷では $\epsilon_s \approx 100$ 、また、THF-hydrate では $\epsilon_s \approx 70$ です。今回実験で得られた高温相の ϵ_s が、これらと同様の大きさをもつことから、 $[\text{H}_{30}\text{O}_{14}][\text{CdCu}_2(\text{CN})_7]$ の相転移は、水分子の配向秩序化によるものと考えられます。このこ

とは、熱容量の解析結果と一致します。

六方晶氷や包接水和物では、水分子配向の秩序化転移温度が低く (80K 以下)、相転移を起こさせるためには KOH 系の触媒が必要でした。そう考えると、 $[\text{H}_{30}\text{O}_{14}][\text{CdCu}_2(\text{CN})_7]$ の相転移温度が 217.5K と高いのは非常に興味深いことです。秩序相の構造を決定し、エネルギー計算を行えばこの理由は明らかになるでしょう。

水分子の3次元ネットワーク構造は、原理的には無数にあるはずですが。これからも、今回のように、新しい物質 (ネットワーク) が合成され、興味深い相転移が見つかることが期待されます。

参考文献

沖代賢次, 山室 修, 松尾隆祐, 錦織紳一, 岩本振武, 日本化学会第 69 春季年会 (京都), 2E3 06 (1995).