

1,4-ジオキサン水溶液系の過剰モル熱容量

鈴木 隆**, 吉原 吉紀*, 木村 隆良*

Excess Molar Heat Capacities of Aqueous Mixture of 1,4-Dioxane

Takashi SUZUKI** Yoshiki YOSHIHARA*, and Takayoshi KIMURA*

The excess molar heat capacities of (1-x) water + x1,4-dioxane have been measured by using SETARAM BT2.15D conduction type micro calorimeter from 318.15 K to 368.15 K. In all temperature regions, the mixtures showed positive values over the whole composition range. The excess molar heat capacities over the whole composition range increased with increasing temperature. The maximums of excess molar heat capacities increased proportionately with the increasing temperature. The mole fractions at the maximum value of excess molar heat capacities were shifted from $x = 0.55$ to 0.50 with increasing temperature from 318.15 K to 343.15 K, however the ones were fixed around $x = 0.50$ above 343.15 K. Several different behaviors for the concentration dependence of partial molar excess heat capacities were observed from 318.15 K to 368.15 K. An interesting behavior of partial molar excess heat capacities at infinite dilution was observed between 333.15 K and 338.15 K.

Key words : Excess heat capacity, Solution structure, Hydrogen bond, Hydrophobic hydration

1 はじめに

1,4-ジオキサンは疎水基のエチレン基と親水基のエーテル酸素原子から構成された環状エーテルであり、疎水性と親水性の両方の性質を併せ持つ興味ある物質であると

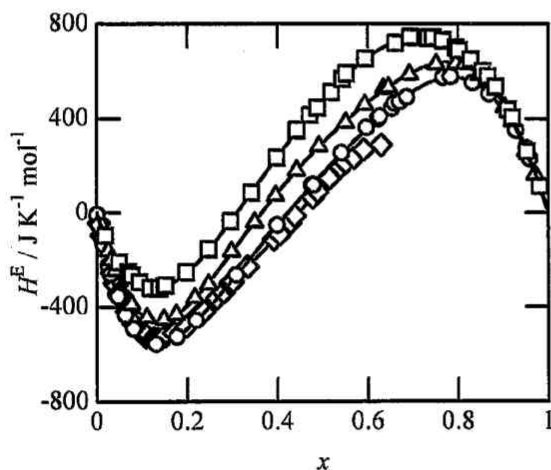


Fig. 1 Excess enthalpies of (1-x)water + x 1,4-dioxane :
◇; 278.15 K, ○; 289.15 K, △; 318.15 K, □; 338.15 K.

平成 21 年 8 月 5 日受理

* 理学科化学コース

** 工業高等専門学校総合システム工学科

考えられる。水中に非常に少量のアルコールが溶けて希薄水溶液を生じた際、アルコールが水の水素結合構造形成を促進するのに対し、1,4-ジオキサンの非常に希薄な溶液では1,4-ジオキサンは水の水素結合形成を阻害すると考えられている [1, 2]。そこで、1,4-ジオキサン水溶液系の混合エンタルピーを 278.15 K から 338.15 K の間の 4 つの温度で測定し、それぞれの温度でその濃度領域によって特異なエンタルピー的挙動が示されることを明らかにし、報告した [3]。過剰エンタルピーとモル分率の関係を Fig. 1 に示す。しかし、4 つの温度における混合エンタルピー測定だけでは温度変化に伴う詳細なエンタルピー挙動を議論することが困難であった。そこで、連続的に温度変化をさせることが可能な熱量計を用いて、1,4-ジオキサン水溶液の熱容量を精密に測定し、濃度変化、温度変化に伴う水と1,4-ジオキサン間の水素結合や水の疎水性水和など、溶液構造の変化の様子を明らかにすることを目的とした。

2 実験

測定に用いた熱量計 (Model BT2.15, Setaram) [4-6] を恒温室に設置し、熱量計の内部温度を白金抵抗精密温度計 AΣΛ F25) を用いて精密に (測定温度 ± 0.001) K に調整した。300.15 K から 373.15 K の温度範囲を 0.05 K min^{-1} の走査速度で昇温させ、熱流束-時間曲線を測定した。熱量計の構成には $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (NBS, Standard reference material 720) を用いた。1,4-ジオキサン (キシダ化学, 特級) は予め 10^2 から 10^3 Pa の減圧下において、453 K で 12 時間静置し、活性化させたモレキュラーシーブス 4A とともに還

流精製したものを用いた。1,4-ジオキサンの水以外の不純物をガスクロマトグラフィー（柳本 G180FP 型）を用いて測定した。カラムはステンレスカラム（3φ, 2m）に PEG-1000 20% (Celite 545) を充填したものを使用して FID 検出器で測定した結果、1,4-ジオキサンに不純物ピークは見られず単一ピークを示し、この試料における水を除く純度は 99.99 mol % 以上であった。1,4-ジオキサンの含水量はクーロメトリーによるカールフィッシャー水分計（三菱化成, CA-02 型）により測定し、0.01 mol % 以下であることを確認した。水は蒸留した後、十分に脱ガスを行ない、測定に用いた[7]。

3 結果および考察

3.1 過剰モル熱容量の濃度および温度依性

過剰モル熱容量は (1) 式より決定した。

$$C_p^E = C_p - \{(1-x)C_{p,1}^* + xC_{p,2}^*\} \quad (1)$$

ここで、 C_p は 1,4-ジオキサン水溶液のモル熱容量、* は純成分、 x は 1,4-ジオキサンのモル分率、添え字 1, 2 はそれぞれ水と 1,4-ジオキサンを示す。

過剰モル熱容量は、Redlich-Kister 型の (2) 式を用いて最小自乗法で整理した。(2) 式の最小自乗法で整理した平滑値のパラメータ A_i と (3) 式で整理した標準偏差 s_f を Table 1 に示し、318.15 K ~ 368.15 K の過剰モル熱容量の平滑値を 10 K 間隔で Fig. 2 に示した。

$$C_p^E / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = (1-x)x \sum_{i=1}^k A_i (1-2x)^{i-1} \quad (2)$$

$$s_f = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \{C_{p,i}^E(\text{obs.}) - C_{p,i}^E(\text{calc.})\}^2}{n-k}} \quad (3)$$

Table 1 Coefficients A_i of Eqn. (2) with the calculated standard deviation of fit s_f of Eqn. (3).

T K	A_1	A_2	A_3	s_f $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
318.15	38.1	-5.85	9.86	0.65
323.15	40.7	-5.57	13.0	0.66
328.15	44.1	-6.24	11.7	0.68
333.15	46.7	-4.44	12.1	0.73
338.15	48.8	-2.58	6.17	0.73
343.15	50.5	-1.260	6.76	0.76
348.15	53.5	-1.33	4.95	0.74
353.15	55.5	-0.460	5.34	0.80
358.15	58.3	-0.50	1.50	0.79
363.15	60.2	-0.560	3.82	0.93
368.15	63.2	-0.0760	1.41	0.92

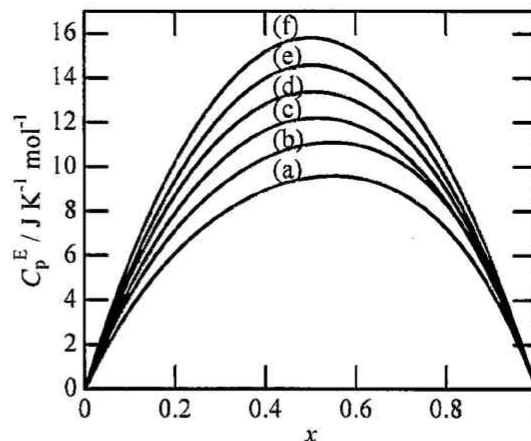


Fig. 2 Excess molar heat capacities of (1-x) water + x 1,4-dioxane: (a), 318.15 K; (b), 328.15 K; (c), 338.15 K; (d), 348.15 K; (e), 358.15 K; (f), 368.15 K.

過剰モル熱容量は、313.15 K から 368.15 K の測定温度において、全濃度領域で正の値を示した。1,4-ジオキサンは疎水基のエチレン基と親水基のエーテル酸素原子から構成された環状エーテルであるため、1,4-ジオキサン水溶液中において、様々な相互作用が両者の間で働くと考えられる。本系の過剰エンタルピーは、1,4-ジオキサンが低濃度領域では発熱を示しエンタルピー的に安定化し、高濃度領域では吸熱を示し、エンタルピー的に不安定化を示すこと、更に、298.15 K 以上の温度範囲において、測定温度が上昇するに従って、全濃度領域において過剰モルエンタルピーが不安定化することを、既に報告した[3]。1,4-ジオキサン水溶液中の両分子がそれぞれの温度で共存するためには、水、1,4-ジオキサンそれぞれの分子運動を保持するために必要なエネルギー供給に加え、温度上昇に伴う過剰エンタルピーの不安定化による吸熱 [3] を補う過剰なエネルギーが必要になるため、過剰モル熱容量が温度上昇につれて正に増加すると考えられる。

3.2 過剰モル熱容量の極大値の濃度変化について

Table 2 Maximum of excess molar heat capacities of (1-x)water + x1,4-dioxane.

T K	x	C_p^E $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
318.15	0.55097	9.548
323.15	0.54837	10.25
328.15	0.54660	11.10
333.15	0.53164	11.70
338.15	0.51122	12.21
343.15	0.50153	12.61
348.15	0.50240	13.38
353.15	0.50231	13.87
358.15	0.50222	14.59
363.15	0.50310	15.06
368.15	0.50270	15.80

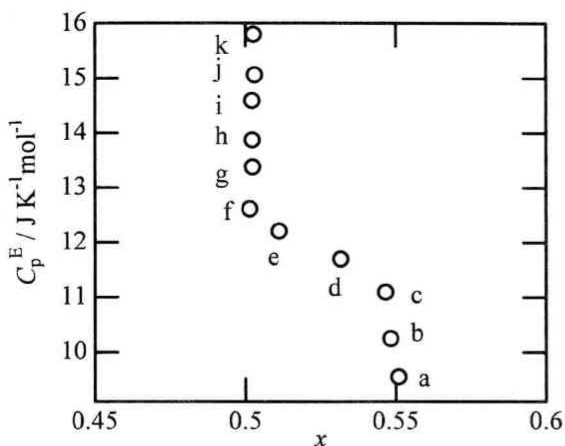


Fig. 3 Change in the maximums of excess molar heat capacities of (1-x)water + x1,4-dioxane on concentration: a, 318.15 K; b, 323.15 K; c, 328.15 K; d, 333.15 K; e, 338.15 K; f, 343.15 K; g, 348.15 K; h, 353.15 K; i, 358.15 K; j, 363.15 K; k, 368.15 K.

318.15 K から 368.15 K の過剰モル熱容量について、それぞれの測定温度における過剰モル熱容量曲線の極大値とそのモル分率を 5 K ごとに Table 2 に示し、それを Fig. 3 に図示した。

過剰モル熱容量曲線の極大は 318.15 K では $x = 0.55$ に見られたが、温度上昇に伴い 水に富んだ濃度領域方向へシフトし、343.15 K では $x = 0.50$ に見られた。343.15 K から 368.15 K の温度領域では、極大のモル分率はほとんど変化せず、極大は $x = 0.50$ 付近に見られた。Larkin 等は、エタノール水溶液中の中濃度領域では、水分子とエタノール分子がクラスターを形成して溶液中に存在し、あたかも二相系のような挙動を示す“擬二相系”モデルを部分モルエンタルピーの挙動から報告している [9]。本系もエタノールと同様に疎水基と親水基で構成された両親媒性 1,4-ジオキサン水溶液系でも中濃度領域で水と 1,4-ジオキサンのクラスターが存在する可能性を、過剰部分モルエンタルピーの考察により示した。パーコレーション理論 [8] では、クラスターが溶液の性質に大きな影響を与えるとしている。

1,4-ジオキサン水溶液中で形成された水と 1,4-ジオキサンの 2 種のクラスターは水と 1,4-ジオキサンが分子分散状態と異なる状態であり、この 2 種のクラスターの混合による溶液と考えることが出来る。そのため、クラスター以外の濃度では、水分子と 1,4-ジオキサンが完全に混合した時の濃度よりも、クラスターを形成している分だけ分子数が不足し、水あるいは 1,4-ジオキサンに富んだ濃度であると考えられる。この 2 種のクラスターの相互作用の強さの温度依存性 (dc_p/dT) がいずれかのクラスターで 328.15 K あるいは 343.15 K 以上では異なると考えられるため、328.15 K 以下と 343.15 K 以上ではほぼ一定になると考えられる。これより 2 種のクラスターの構造転移温度 328.15 K あるは 343.15 K である可能性を示している。

3.3 部分モル過剰熱容量の濃度変化について

(2) 式から算出した水と 1,4-ジオキサンの部分モル過剰熱容量 $C_{p,1}^E$, $C_{p,2}^E$ を Fig. 4 に図示した。

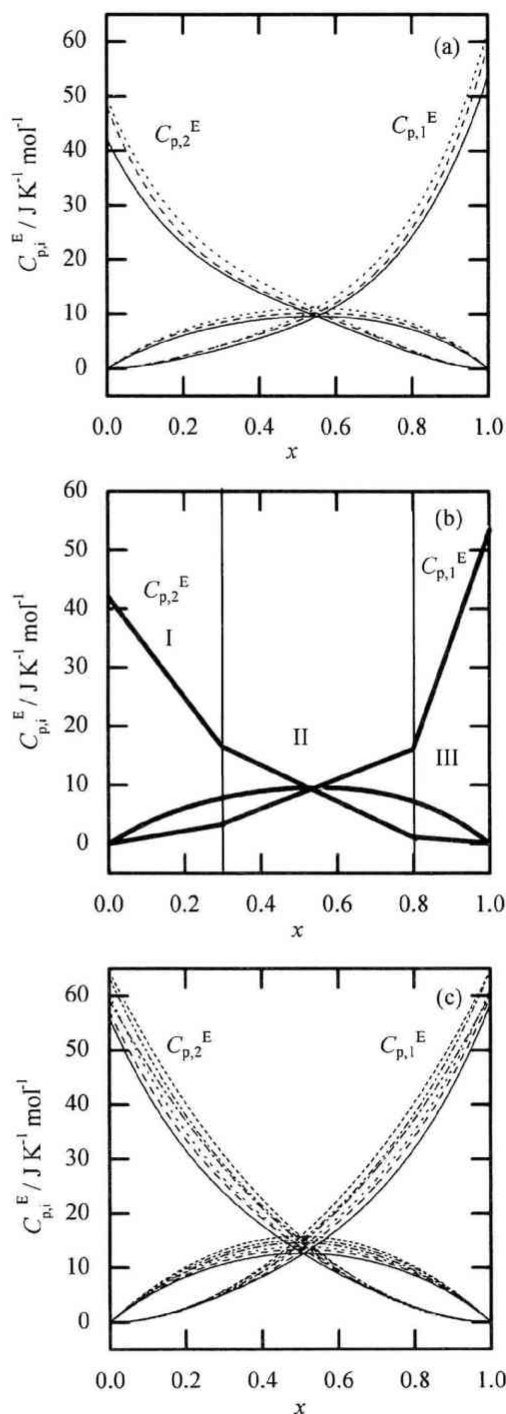


Fig. 4 An anomalous concentration dependence on $C_{p,1}^E$ and $C_{p,2}^E$ of (1-x)water + x 1,4-dioxane : (a), from 318.15 K to 328.15 K; (b), schematic diagram of low temperatures; (c), from 343.15 K to 368.15 K.

Fig. 4 の (a) から (c) は 過剰モル熱容量の極大が 1,4-ジオキサンの低濃度側にシフトする様子が測定された温

度, 318.15 K, 343.15 K, 353.15 K の部分モル過剰熱容量に対応させた. 318.15 K の部分モル過剰熱容量に対応する (a) において, 部分モル過剰熱容量曲線の濃度依存性から領域 I から領域 III に対応させることができる. しかし, 極大が $x = 0.50$ 付近に見られる最も低温の 343.15 K (b) においては, 3つの濃度領域の分類が (a) の様にはっきりと見られなくなり, さらに高い測定温度 (c) になると, 3つの濃度領域に区別することが難しくなった. 領域 I は $x < 0.3$ の濃度領域が該当し, 1,4-ジオキサンの部分モル過剰熱容量が比較的大きく減少している. この濃度領域における 1,4-ジオキサンの部分モル過剰エンタルピーは大きな安定化から急激に不安定化に移行することが既に報告されている [3]. 水のみ ($x = 0$) で形成される水素結合は 1,4-ジオキサンの混合により, すぐに疎水性水和による強固な水の水素結合ネットワークを多く形成するが, 1,4-ジオキサンの追加により, 疎水性水和による水のネットワークが破壊され, 新たに水-1,4-ジオキサン間の小規模な水素結合や 1,4-ジオキサン間の四極子相互作用による溶液構造を形成すると考えられる. 1,4-ジオキサンの部分モル過剰熱容量の大きな減少も水のネットワーク構造の破壊による減少の影響を反映しているものと考えられる.

領域 I の低濃度領域における部分モル過剰熱容量の温度依存性を Fig. 5 に図示した.

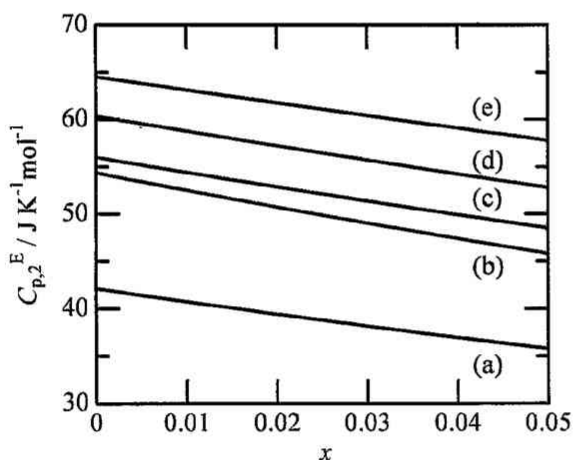


Fig. 5 Temperature dependence of partial molar excess heat capacities on (1-x)water + x1,4-dioxane in dilute concentration: (a), 318.15 K; (b), 333.15 K; (c), 343.15 K; (d), 353.15 K; (e), 368.15 K.

Fig. 5 中に示した 1,4-ジオキサンの希薄水溶液において, (a)から(e)へと温度が上昇するに従って, $C_{p,2}^E$ も大きくなることが明らかになった. 1,4-ジオキサンの希薄水溶液中では 1,4-ジオキサンの疎水基の影響により, 水分子同士の疎水性水和が促進され, さらに, 水-1,4-ジオキサン間に形成される新たな水素結合が系の安定に大きく寄与している. 系の温度が上昇すると, 温度上昇に伴う分子運動の活性化により, 疎水性水和や水素結合による安定の寄与は減少し, 系の安定性も減少する. これを補う過剰なエ

ネルギーが部分モル過剰熱容量の増加に反映すると考えられる.

領域 II は $0.3 < x < 0.8$ の濃度領域であり, 1,4-ジオキサンの部分モル過剰熱容量がゆるやかに直線的に減少している. 領域 II では, $x = 0.3$ から 0.8 まで 1,4-ジオキサンの部分モル過剰熱容量が直線的に減少した. 領域 II の濃度領域は, 水を多く含むクラスタと 1,4-ジオキサンを多く含むクラスタから構成されていることを既に報告した [3]. 領域 II において, 溶液を構成する二分子の相互作用による影響がほとんど変化せずクラスタの大きさのみが変化してモル分率が変化するため, 変化の割合に従って, 部分モル過剰熱容量が直線的に変化すると考えられる. しかし, これらのクラスタは温度上昇に伴い減少するため, 高温では, 領域 II が消滅すると考えられる. これらの挙動は Larkin [9] によって報告されたエタノール水溶液系の挙動と類似しており, 環状エーテルとアルコールではあるが疎水基と親水基の分子表面積の比が類似している両親媒性物質である両者の水との相互作用の共通性であると考えられる.

領域 III ($x > 0.8$) では, 1,4-ジオキサンの部分モル過剰熱容量がほぼ 0 で推移するのに対し, 水の部分モル過剰熱容量は $x = 0.8$ から 1 の間で濃度増加に伴い大きく増加した. この濃度領域では水の水素結合はほとんど見られず, 水分子は 1,4-ジオキサンで構成されたカゴの中に水素結合なしで取り込まれた構造であることを報告した [3]. この濃度領域で新たに水分子を投入すると, 水分子は水素結合なしで 1,4-ジオキサンのカゴに取り込まれ, 1,4-ジオキサンの疎水基の影響で不安定化が増加することや, 1,4-ジオキサン分子の配向の変化が, 水の部分モル過剰熱容量の急激な増加に反映していると考えられる.

3.4 無限希釈部分モル過剰熱容量と温度の関係

無限希釈部分モル過剰熱容量を (2) 式と Table 1 の係数を用いて計算し, 結果を Table 3 に示した. 無限希釈部分モル過剰熱容量の温度依存性を Fig. 6 に図示した.

Table 3 Partial molar excess heat capacities at infinite dilution of (1-x) water. + x 1,4-dioxane.

T K	$C_{p,1}^{E,\infty}$ $J K^{-1} mol^{-1}$	$C_{p,2}^{E,\infty}$ $J K^{-1} mol^{-1}$
318.15	53.81	42.11
323.15	59.27	48.13
328.15	62.04	49.56
333.15	63.24	54.36
338.15	57.55	52.39
343.15	58.52	56.00
348.15	59.78	57.12
353.15	61.30	60.38
358.15	60.30	59.30
363.15	64.58	63.46
368.15	64.69	64.53

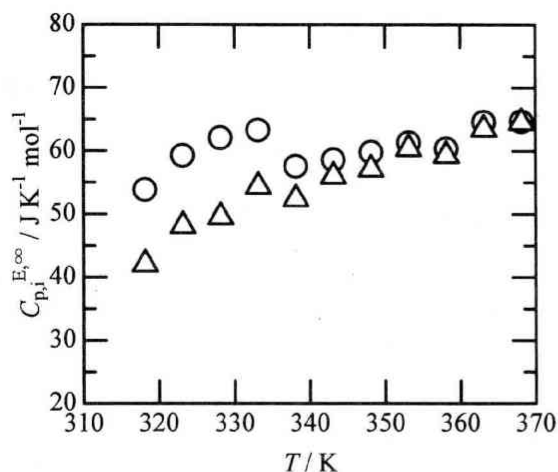


Fig. 6 Temperature dependences of partial molar excess heat capacities at infinite dilution: ○, water; △, 1,4-dioxane.

無限希釈部分モル過剰熱容量は Fig. 6 から 318.15 K から 333.15 K までの低温で測定されたグループと 338.15 K から 368.15 K までの高温で測定されたグループに分類することができる。318.15 K から 333.15 K では、 $C_{p,1}^{E,\infty}$ が $C_{p,2}^{E,\infty}$ より大きい、338.15 K から 348.15 K ではその差は小さくなり、353.15 K 以上の測定では、 $C_{p,1}^{E,\infty}$ と $C_{p,2}^{E,\infty}$ がほぼ同じ値で推移した。これは、過剰モル熱容量曲線の対称性が関与している。低温で測定されたグループでは、Fig. 2 と Fig. 3 で示されたように、過剰モル熱容量曲線の極大が $x = 0.5$ より高濃度側に現れた非対称形なのに対し、高温で測定されたグループの過剰モル熱容量の極大は $x = 0.5$ 付近であるため、対称形である。低温では水クラスターや、1,4-ジオキサンクラスターの存在や水素結合などの複雑な相互作用が存在しているのに対し、高温では活発な分子運動のため、分子間相互作用の溶液への寄与が減少するなどの影響が過剰モル熱容量曲線の対称性に大きく関わっていると考えられる。過剰モル熱容量曲線が非対称である低温で測定されたグループの無限希釈部分モル過剰熱容量の算出において、 $x = 0$ と $x = 1$ における過剰モル熱容量曲線の接線の傾斜に違いが生じるが、過剰モル熱容量曲線が対称である高温で測定されたグループでは接線の傾斜がほぼ同じである。これが $C_{p,1}^{E,\infty}$ と $C_{p,2}^{E,\infty}$ に大きく反映している。

318.15 K から 333.15 K における水の無限希釈領域では、1,4-ジオキサン溶液に水が投入された際、1,4-ジオキサン分子は水分子を取り込むための空隙を作り出すため、たくさんの 1,4-ジオキサン分子の配向を変化させる必要があるが、333.15 K から 338.15 K の間で、その度合いが著しく変化したことが $C_{p,1}^{E,\infty}$ のギャップとして反映されたと考えられる。

3.5 過剰モル熱容量の温度依存性について

1,4-ジオキサンのモル分率の違いによる過剰モル熱容量の温度依存性の変化を Fig. 7 に示した。

モル分率 $x = 0.11236$ 、および 0.39639 における過剰モ

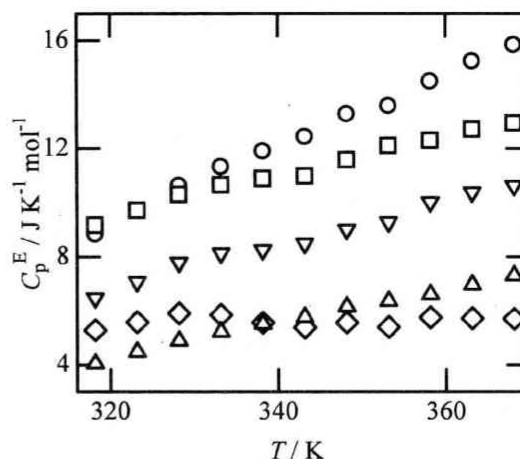


Fig. 7 Temperature dependence of excess molar heat capacities on several mole fractions: △, $x = 0.11236$; ○, $x = 0.39639$; □, $x = 0.51465$; ▽, $x = 0.80721$, ◇, $x = 0.91427$.

ル熱容量は温度上昇に伴って直線的に増加したのに対し、モル分率 $x = 0.51465$, 0.80721 における過剰モル熱容量は 333.15 K から 343.15 K にかけて増加が緩やかになった。更に、モル分率 $x = 0.91427$ における過剰モル熱容量は、333.15 K から 343.15 K にかけて、減少に転じた。1,4-ジオキサン濃度と温度を変化させた時の過剰モル熱容量の挙動を見るため、過剰モル熱容量の温度依存性と濃度依存性を同時に示した三次元図を Fig. 8 に示した。

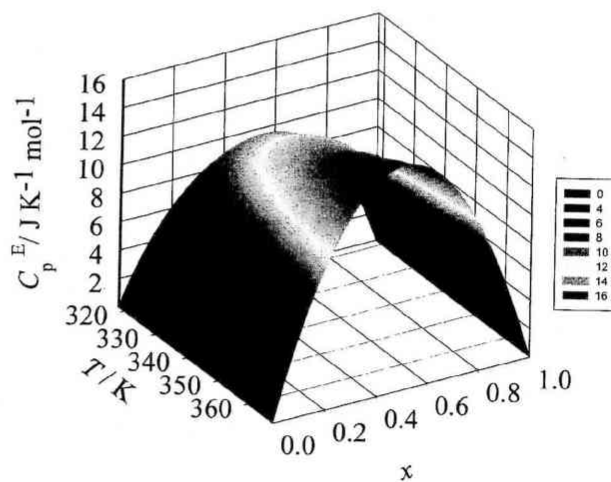


Fig. 8 Dependence of excess molar heat capacities on mole fraction and temperature.

極大付近における過剰モル熱容量の変化について、318.15 K から 328.15 K までは温度上昇に伴って過剰モル熱容量が増加したが、328.15 K から 343.15 K までは増加の度合いが著しく小さくなり、343.15 K から 368.15 K にかけて再び大きく増加した。過剰モル熱容量の増加が緩

やかになった温度領域は、過剰モル熱容量の最大値がモル分率 0.55 から 0.50 にシフトした温度と一致した。また、1,4-ジオキサンのモル分率 $x < 0.4$ の低濃度領域において、過剰モル熱容量は温度上昇に伴って、直線的に増加したが、 $x > 0.4$ の濃度領域では、極大がシフトする温度領域付近の 333.15 K から 343.15 K にかけて、温度上昇に伴う過剰モル熱容量の増加が他に比べて緩やか、もしくは減少に転じることを示した。Larkin 等は、エタノール水溶液系ではエタノールの中濃度のモル分率において、水で構成されたクラスターとエタノールで構成されたクラスターが共存し、エタノール水溶液がまるで二相系であるかの様に振舞う挙動（擬二相）がみられることをすでに報告している [9]。エタノールと同様に、疎水基と親水基で構成される 1,4-ジオキサン水溶液系においても、同様の挙動が見られる可能性があることを、1,4-ジオキサン水溶液系の過剰エンタルピー測定から考察し、既に報告した [3]。1,4-ジオキサンのモル分率 $x > 0.4$ の濃度領域はまさに水クラスターと 1,4-ジオキサンクラスターが共存する領域である。333.15 K から 343.15 K における過剰モル熱容量の挙動は、クラスターを形成している水素結合が弱まり、擬二相系が解消されることにより、新たに形成される水と 1,4-ジオキサン間の疎水性水和や双極子モーメントなどの分子間相互作用が影響すると思われる。

4 まとめ

1,4-ジオキサン水溶液系の熱容量を、全モル分率に対して、318.15 K から 338.15 K の間で測定し、過剰モル熱容量を決定した。決定した過剰モル熱容量は測定温度において、すべてのモル分率で正の値を示した。

343.15 K から 368.15 K の間では、過剰モル熱容量の極大値は $x = 0.50$ 付近に見られたが、338.15 K から 323.15 K にかけて極大値が 1,4-ジオキサンの高濃度側にシフトし、318.15 K では $x = 0.55$ 付近に極大値が見られた。

部分モル過剰熱容量の濃度依存性から、部分モル過剰熱容量が濃度と直線的に変化する領域 ($0.3 < x < 0.8$ 、領域 II) を中心に $C_{p,1}^E$ と $C_{p,2}^E$ がそれぞれ大きく変化する領域 I ($x < 0.3$)、領域 III ($0.8 < x$) が現れる温度と見いだされ、溶液構造の変化に対応させることができた。しかしながら 343.15 K から 368.15 K の間では、これらの領域 I から III に対応する部分モル過剰熱容量の濃度変化の区別が消失した。

1,4-ジオキサン水溶液の水の無限希釈部分モル過剰熱容量は、318.15 K から 333.15 K まで定常的に温度上昇とともに増加したが、333.15 K から 338.15 K にかけて急激な減少を生じ、343.15 K から 368.15 K にかけて増加に転じた。この大きな変化は 1,4-ジオキサン水溶液に生じるクラスターの構造変化によるものと推定し、1,4-ジオキサン水溶液中に存在するクラスターが過剰モル熱容量、部分モル過剰熱容量、および無限希釈部分モル過剰熱容量の挙動に大きな効果を及ぼすことが明らかになった。

参考文献

- 1) J. R. Goates and R. J. Sullivan, *J. Phys. Chem.*, **62**, (1958), 188.
- 2) K. W. Morcom and R. W. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, (1970), 1073.
- 3) T. Suzuki, M. Fujisawa, S. Takagi and T. Kimura, *J. Therm. Anal. Cal.*, **85**, (2006), 545-550.
- 4) Calvet E. and Prat H., *Recent Progress in Microcalorimetry*. Skinner. H. A., editor. Pergamon Press, New York. 1963.
- 5) Gravelle P. C., *Adv. Catal.*, **22**, (1972), 191.
- 6) Y. P. Handa, R. E. Hawkins and J. J. Murray, *J. Chem. Thermodyn.*, **16**, (1984), 623.
- 7) T. kimura, S. Takagi, *J. Chem. Thermodyn.*, **11**, (1979), 119.
- 8) Carl N. Zangar, "Engineering Monograph No.8", Technical Information Office Denver Federal Center, Colorado, (1953).
- 9) J. A. Larkin, *J. Chem. Thermodyn.*, **7**, (1975), 137.