

フェロセン結晶における同位体効果

サンドウィッチ型構造を有する有機金属化合物の代表例であるフェロセン結晶の興味深い多形現象や結晶崩壊現象については、本レポートのNo 1で紹介した通りです。

ある分野で典型物質と考えられる化合物を徹底して研究することは、同種の個々の物質を手広く取り扱うのとは違った利点があります。フェロセンは数多いメタロセンを代表する典型物質ですから、もう少し詳しく研究してみようと考えました。フェロセンの分子式は $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ であり、平面正五角形のシクロペンタジエニル環(C_5H_5)が鉄原子をサンドウィッチ状に抱えこんだ分子構造をしています。もし10個の水素原子を重水素原子で置換したら、こ

れまでに見い出された結晶多形や崩壊現象がどのような影響を受けるかという点に興味を持ち、重水素化フェロセン(フェロセン d_{10} と略し、従来の軽いフェロセンをフェロセン h_{10} と略記)を合成し、熱測定を行なってみました。

まず最初は示差熱分析(DTA)による結晶崩壊現象ですが、フェロセン h_{10} と同様に、フェロセン d_{10} も冷却時に大きな発熱を伴った激しい結晶崩壊現象を示し、大きな単結晶が60~70 μm の微粉末になりました。なぜこのように激しい崩壊が起るのか未だ詳しいことはわかりませんが、フェロセン結晶に特有な極めて珍しい現象です。

次は断熱型熱量計による測定結果です。フェロセン h_{10} とフェロセン d_{10} の熱容量を示したのが図1と図2で、絶対値は大きく異なりますが、全体として大変似かよった形を示しました。い

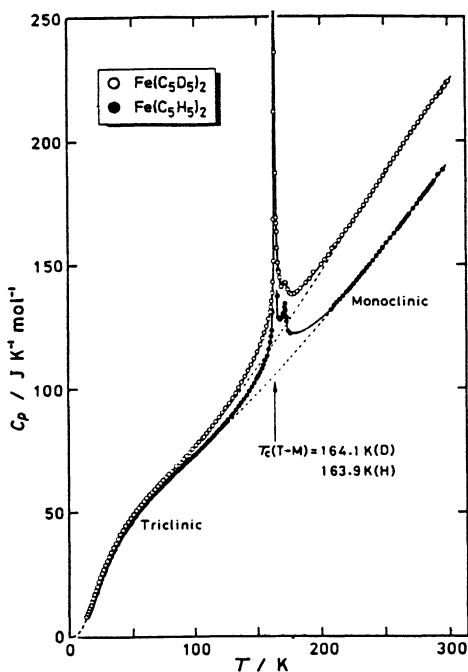


Fig. 1 Comparison of heat capacity for the monoclinic and triclinic phases between ferrocene- d_{10} and h_{10} crystals. The broken curves indicate the normal heat capacities separating the excess contribution due to the phase transition from the observed value.

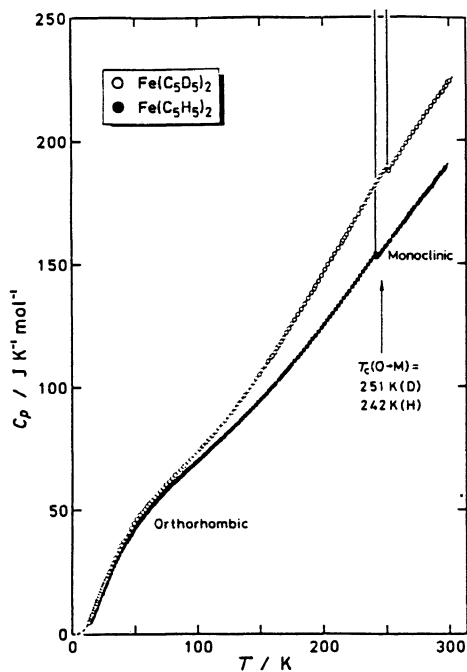


Fig. 2 Comparison of heat capacity for the monoclinic and orthorhombic phases between ferrocene- d_{10} and h_{10} .

ずれも室温の結晶構造は単斜晶系 (M) ですが、普通に冷却すると三斜晶系 (T) に相転移を起し、昇温方向で図 1 のような λ 型の熱容量異常を 164 K 近辺で示します。ところが実はこれらの相は安定なものではなく、準安定結晶相なのです。一度冷却した結晶を 190 K 付近でアニールすると発熱を伴ってより安定な結晶相に不可逆的に転移します。この新しい安定相は最近の研究により斜方晶系 (O) であることがわかりました。O 相にある結晶は勿論 λ 型相転移を示さず、代りに 250 K 近辺で過熱現象を伴った 1 次の相転移を経て室温安定相である M 相に移行します。 λ 型及び 1 次相転移の転移エントロピーをフェロセン h_{10} と d_{10} で比較しても有意な差は認められず、最大の違いは 1 次相転移の温度が重水素化により 9 K 高温側にずれたことでした。換言すると、これらの相転移の機構にとって、分子質量や運動量がそれ程大きな役割をはたしていないことがわかります。

ところが前述したように、熱容量の絶対値に

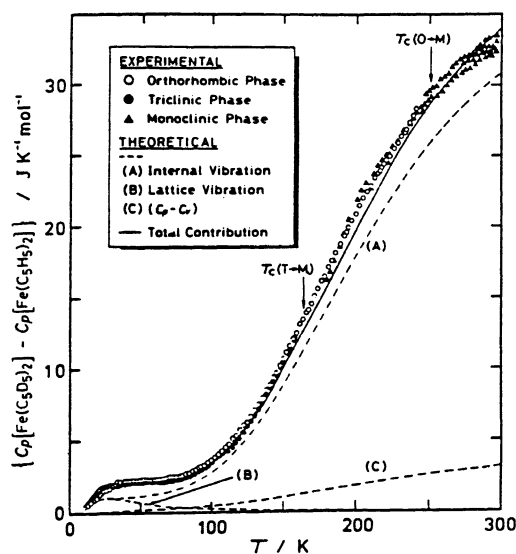


Fig. 3 The heat capacity difference between ferrocene- d_{10} and $-h_{10}$ crystal for all the phases. The broken lines labelled (A), (B) and (C) are the contributions from C_v (internal), C_v (lattice) and $(C_p - C_v)$ correction, respectively. The solid curve is the sum of these three contributions.

は相当大的な差があり、これは明らかに同位体効果の現れです。フェロセンのように有名な化合物になりますと多種多様の研究が行なわれており、赤外やラマン分光の理論的実験的研究も完備しています。その点で、格子振動を主体とする温度領域 (相転移付近を除いた温度領域) の熱容量曲線を解析する上で大変都合が良いわけです。図 3 はフェロセン d_{10} と h_{10} の熱容量の差 ΔC_p をプロットしたのですが、興味深いことに ΔC_p は結晶相の違いに無関係だという事実です。低温では準安定な T 相と安定な O 相が独立に存在しますが、 ΔC_p は同じ温度変化を示しています。 ΔC_p は低温で階段状になり、100 K 以上で急激に増加しています。 ΔC_p のこのような温度変化は、次のように考えると良く説明されます。実測の安圧熱容量 C_p は

$$C_p = C_v(\text{intra}) + C_v(\text{lattice}) + (C_p - C_v)$$

で表わせます。ここで C_v は定積熱容量であり、右辺の第 1 項と第 2 項は分子内振動及び格子振動の寄与を、また第 3 項は熱膨張仕事を表わしています。 $C_v(\text{intra})$ は赤外やラマン分光より、 $C_v(\text{lattice})$ はデバイ温度より、 $(C_p - C_v)$ は非調和項係数より算出できます。これら 3 つの寄与が図 3 の A, B, C の破線で示されており、合計したものが図の実線です。実験値を非常によく再現し、フェロセン d_{10} とフェロセン h_{10} の熱容量の大きな違いが、同位体効果として定量的に解釈できたことになります。

参考文献

- K. Ogasahara, M. Sorai and H. Suga, *Chem. Phys. Lett.*, **68**, 457 (1979); *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **71**, 189 (1981).
- M. Sorai, S. Murakawa, K. Ogasahara and H. Suga, *Chem. Phys. Lett.*, **76**, 510 (1980).
- Y. Shiomi and M. Sorai, *Chem. Phys. Lett.*, **95**, 167 (1983).
- M. Naruse, M. Sorai and M. Sakiyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **101**, 219 (1983).
- M. Sorai and Y. Shiomi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **107**, 271 (1984).