

フェロセンが関与した配向相転移 —— $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_6)]^+(\text{PF}_6)^-$ 及び $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+(\text{PF}_6)^-$ ——

サンドウィッチ型分子構造を持つ有機金属化合物の代表であるフェロセン $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ は、橙色の反磁性分子であり、結晶状態で興味深い多形現象や、冷却に際して爆発的な結晶崩壊現象を示すことを既に紹介しました（本レポート No. 1 の研究紹介 9 及び 10）。

フェロセンのように、比較的対称性の高い分子では、分子の回転運動がさまざまな相転移を惹起する原因となります。分子回転には、分子軸（フェロセンの場合には 5 回対称軸）まわりの回転運動と、分子軸そのものが再配向するオーバーオール回転の 2 種類があります。フェロセン結晶でみられた相転移は、主として分子軸まわりの回転、すなわち内部回転運動が関与したものです。他方、分子軸が再配向できるためには、ある程度の空間が必要です。それを可能にする一つの方法は、包接化合物を作ることです。格好の例が、チオ尿素との包接化合物で、チオ尿素分子が水素結合で空き間の大きい蜂の巣状のホスト格子を作り、その中にフェロセン分子がゲストとして取り込まれ、分子軸の再配向による興味深い相転移を示します（本レポート No. 1 の研究紹介 11）。

今回紹介するのは、フェロセン分子を酸化してフェロセニウムイオンにしたイオン結晶 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+(\text{PF}_6)^-$ と、フェロセニウムイオンの 5 員環の一つを 6 員環で置換した結晶 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_6)]^+(\text{PF}_6)^-$ 結晶の相転移現象です。炭素環の員数に注目し、前者を 5-5 化合物、後者を 5-6 化合物と呼ぶことにします。これらはイオン結晶であり包接化合物ではないのですが、八面体イオン PF_6^- が立方体の 8 個の頂点を占め、比較的広い空間を陽イオンのために用意していることがわかっており、状況は包接化合物に極めて近いものと考えられます。5-6 化合物については、 ^{57}Fe メスバ

ウァー分光より、321 K で分子軸の再配向運動に基づく相転移が予期されていました (B. W. Fitzsimmons and A. R. Hume, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 180 (1980))。

5-6 化合物は黄色針状晶で、磁気的には反磁性です。この結晶の熱容量の温度変化を示したのが図 1 です。メスバウアー分光で予期されたと同じ温度 (T_{C1} と略す。表 1 参照) で、大きな相転移が見い出されました。ところがこの相転移は前駆現象として、 T_{C2} と T_{C3} に小さな熱異常を伴うことがわかりました。さらに興味深

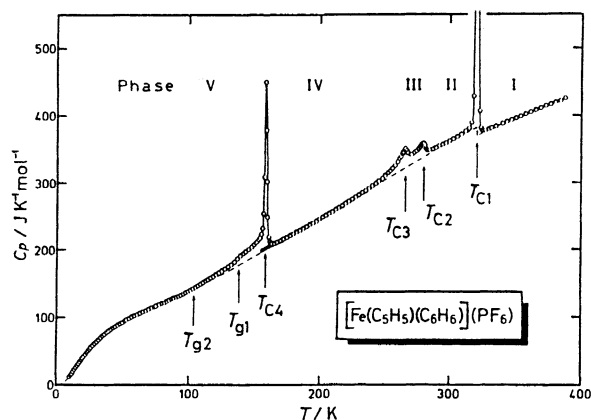


Fig. 1 Molar heat capacity of $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_6)]^+(\text{PF}_6)^-$. The solid circles indicate the heat capacities of the undercooled high-temperature phase. The broken curve indicates the normal heat capacity.

Table 1 The enthalpy and entropy arising from the phase transitions.

Transsition	$\frac{T_C}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{trs}}H}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{trs}}S}{\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}}$
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_6)]^+(\text{PF}_6)^-$			
Phase V $\rightarrow$ IV	$T_{\text{C4}}: 158.3$	1.19	8.01
IV $\rightarrow$ III	$T_{\text{C3}}: 265.9$	4.54	14.55
III $\rightarrow$ II	$T_{\text{C2}}: 280.2$		
II $\rightarrow$ I	$T_{\text{C1}}: 321.5$		
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+(\text{PF}_6)^-$			
Phase IV $\rightarrow$ III	$T_{\text{C3}}: 210.95$	1.95	9.54
III $\rightarrow$ II	$T_{\text{C3}}: 213.05$		
II $\rightarrow$ I	$T_{\text{C1}}: 346.94$	4.84	13.99

いことには、158.3 K (T_{C4})にも大きな相転移が現われ、この相転移の低温側の裾に2つのガラス転移現象が T_{g1} と T_{g2} に観測されました。

高温側の相転移 (T_{C1} , T_{C2} , T_{C3})による転移エントロピーは $14.55 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となり、この値は $R \ln 6 (= 14.90 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ に極めて近いことがわかります。結晶中の分子軸の再配向の様子を模式的に示したのが図2ですが、5-6化合物の場合、5員環と6員環の区別、すなわち陽イオンの頭と

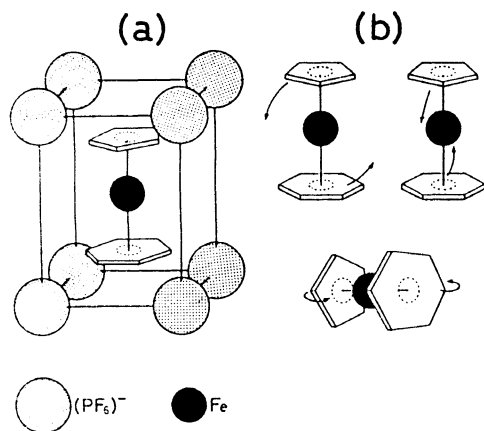


Fig. 2 Schematic representation of (a) the tetragonal site model and (b) its associated rotational processes proposed by Fitzsimmons and Hume (1980).

しっぽの区別がつきますので、分子軸が x , y , z の3方向に再配向すると合計6種類の配向方向が存在することになり、実測の転移エントロピーをうまく説明できました。

5-5化合物の場合には、頭としっぽの区別がありませんから、もし同様の相転移が起これば、転移エントロピーは $R \ln 3 (= 9.13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ と小さくなるはずで、さっそく5-5化合物を合成し、熱容量測定を行いました。この結晶は濃緑色で、磁気的性質に関しては常磁性です。5-5化合物の熱容量を図3に、また相転移に関するデータを表1にまとめました。この化合物

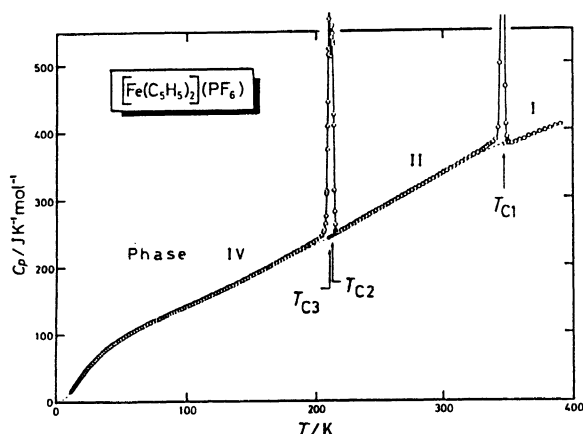


Fig. 3 Molar heat capacity of $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+(\text{PF}_6)^-$. The solid circles indicate the heat capacities of the undercooled high-temperature phase. The broken curve indicates the normal heat capacity.

にも、346.9 Kに大きな相転移がみつかりました。ところが予想に反して、転移エントロピーが $R \ln 3$ よりはるかに大きく、 $13.99 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。この値はむしろ $R \ln 6$ に近いものです。頭としっぽの区別を無くして、しかも6通りの配向を許す可能な方法は、分子軸が立方体の6つの面对角線上を再配向運動すればよいことになります。しかしこれは、転移エントロピーを説明する一つの仮説にすぎません。

5-6及び5-5化合物で見いだされた低温側の相転移のエントロピーは、それぞれ 8.01 及び $9.54 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり、いずれも $R \ln 3$ に近い値です。現在のところ、 PF_6^- 陰イオンの秩序・無秩序型相転移の可能性を考え、 ^{19}F NMRで調べているところです。

参考文献

- 塩見 浩, 徂徠道夫, 第20回熱測定討論会 (大阪), Pb-08(1984)。
- 塩見 浩, 徂徠道夫, 第21回熱測定討論会 (札幌), 3118B(1985)。
- M. Sorai and Y. Shiomi, *Thermochim. Acta*, in press (1986).