

メタロシニウム塩の相転移 — $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ を中心に—

フェロセンを1電子酸化したフェロセニウム塩は、分子イオンの再配向に基づく興味深い秩序・無秩序型結晶間相転移を示すことが知られています。たとえば、 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ は213 Kと347 Kに二つの相転移があり、低温側から単斜、単斜、立方晶系の3相が存在します。なお213 Kの転移は室温で高圧にしますと(4.8~5.5) kbarで起ると報告されています。

さて、陰イオンのリン原子をファンデルワールス半径の大きいアンチモン原子で置き換えた $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{SbF}_6$ では、ずっと高温の378 Kに一つの相転移が見られるだけとなります。この化合物の低温相と高温相は、それぞれ $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ の最低温相と最高温相に相当しています。5員環の水素をメチル基で置き換えた $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]\text{PF}_6$ では示差熱分析の結果、さらに高温の413 Kに一つの相転移が見い出されました。また、中心金属がコバルト原子の $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ は粉末X線構造解析の結果、二つの相転移をもち、三つの相はそれぞれ $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ の各相と同じ構造をとることが分かりました。これら一連のメタロシニウム塩について、分子間相互作用と相転移出現の関係を明らかにするため、今回、 $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ 結晶を取り上げ熱容量測定を行いました。

その結果が図1です。二つの相転移が見い出され、低温側の転移には過冷却相も見つかりました(図の黒丸)。本化合物の熱容量曲線は、相転移温度こそ違いますが、 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ の熱容量曲線と非常によく似ています。二つの相転移に基づく熱力学量を決定するためのベースラインを図2中に2種類示しました。ベースライン(1)は二つの転移点において熱容量のとびを許したものであり、ベースライン(2)は全温度領域が滑らかな一つの曲線で表わせるように算出したものです。

$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ の構造解析によりますと、低温側の相転移により、陽イオンは、その分子軸が最低温結晶相での軸方向から $7\sim 10^\circ$ ずれ

しかも三つのポテンシャル極小を持つ擬歳差再配向運動をはじめ、高温側の相転移をへて陰イオンも再配向することが分っています。 $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ の分子運動に関する分光学的データ

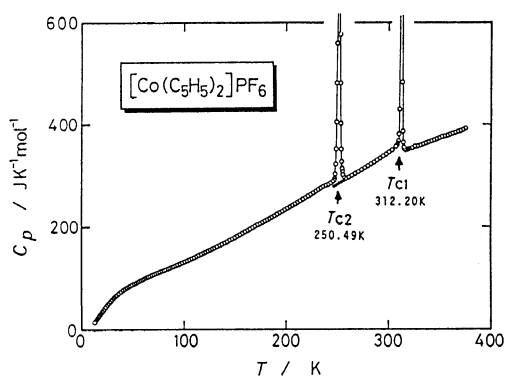


Fig. 1 Molar heat capacity of $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$. The solid circles indicate the heat capacities of the undercooled medium-temperature phase.

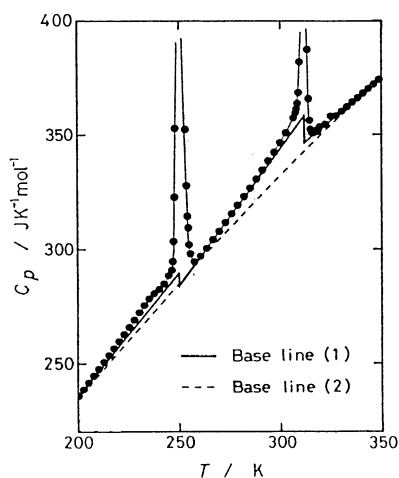


Fig. 2 Heat capacity of $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ in the vicinity of the two phase transitions. The solid and broken curves indicate two kinds of normal heat capacities.

は、今のところ ^{19}F NMRしかありませんので、この鉄錯体の結果を参考にして $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ の再配向運動を説明する二つのモデルを考えました。まず T_{c2} (低温側) の相転移により、陽イオンが、上に述べた擬歳差運動を行いません。次に、 T_{c1} (高温側) の相転移で、陰イオンが、八面体の相対する二つのフッ素原子を軸として 45° 回転した状態へも配向していると考えます。一つの軸方向に関して二つの配向が可能になりますが、最高温相は立方晶系ですから、区別できる配向方向の数は4となります。陽イオンの方は、 T_{c1} の相転移で、単斜晶系での3方向の擬歳差運動から、立方晶系での3軸方向への再配向運動に変化すると考えます。結局、二つの相転移をへることにより、陽イオンは1配向から3配向に、陰イオンは1配向から4配向に無秩序化されることになりますので、最低温相から最高温相への転移エントロピーの総和は $R \ln(3 \times 4) (=20.66 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$ となります。これは(1)のベースラインを仮定した場合の転移エントロピー $20.28 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ に大変近い値です。これが第一のモデルです。

第二のモデルは T_{c2} , T_{c1} での陰イオンの相転移機構と、 T_{c2} での陽イオンの相転移機構は第一のモデルと同じですが、 T_{c1} の転移で陽イオンが三つの擬歳差運動から、立方体の四つの体対角線方向へ再配向しなおすとするものです。このモデルでは、最低温相から最高温相への転移エントロピーの総和 $R \ln(4 \times 4) (=23.05 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1})$ となりますから、ベースライン(2)を仮定した場合の値 $22.55 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ を支持しています。

これら二つのモデルのどちらが妥当であるか(あるいはもっと複雑かも知れません)を判定するには、熱容量のベースラインの妥当性も含め、今後さらに別の実験的証拠を必要とします。

最後に、はじめに挙げました一連の同族列化合物について考えられる相図を、模式的に示したのが図3です。結晶内でイオンが受ける引力を圧力に換算した内部圧というパラメーターを縦軸に、温度と外圧を横軸に用いますと、いままでの実験事実がうまく具合に説明できました。各化合物の高圧での転移の様子を追っていけば、このような相図が本当に描がけるか確かめられ

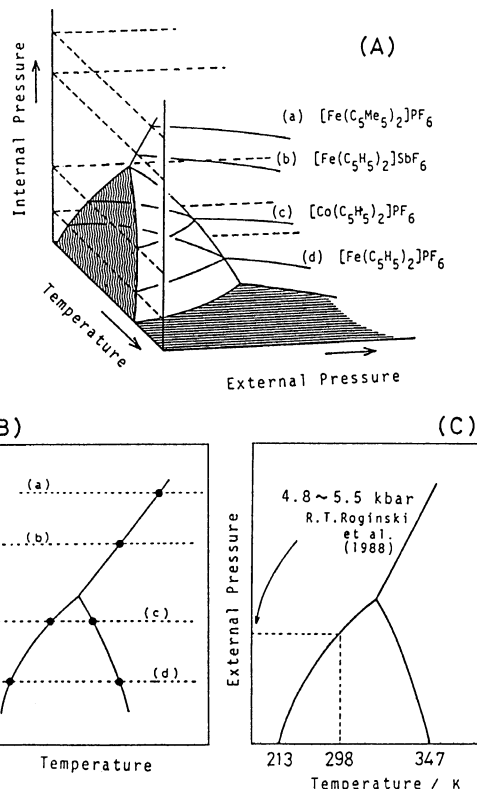


Fig. 3 Possible phase diagrams for the homologous series of the metallocinium salts. (A) : Relation among temperature, external pressure and internal pressure. (B) : Internal pressure *versus* temperature diagram under normal atmospheric pressure. (C) : External pressure *versus* temperature diagram for $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$.

ると思います。

参考文献

- M. Sorai and Y. Shiomi, *Thermochim. Acta*, **109**, 29 (1986).
- R. J. Webb, M. D. Lowery, Y. Shiomi, S. R. Wilson, M. Sorai, R. J. Wittebort and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* (in press).
- 金子友紀, 徂徠道夫, R. J. Webb, D. N. Hendrickson, 第38回錯塩化学討論会(徳島), 2B14 (1988).