

フォルミルフェロセンの柔粘性結晶相と相転移

フォルミルフェロセン $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHO})$ はフェロセンの一つのH原子をCHO基で置換したもので、球形からややずれた形をしています。この化合物は、1957年 Graham らにより、317K~397K (m. p.) で柔粘性結晶相を示すことが報告されました。柔粘性結晶相は液体と固体の中間の性質をもち、分子全体が等方的な再配向をすると同時に自己拡散も激しくおこなっています。球形に近い CH_4 や $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ などがよく知られていますが、フォルミルフェロセンは有機金属化合物で柔粘性結晶となる珍しい例です。このフォルミルフェロセンの柔粘性結晶相は、Daniel らによって面心立方構造と報告されていましたが、1983年佐藤らはX線回折の再測定を行い斜方結晶系であると発表しました。柔粘性結晶は立方晶系か六方晶系の例が多く、また斜方晶系で等方的再配向が起こっているというのは興味深く思われます。我々の研究室で偏光顕微鏡観察をしたところ317Kをさかいに暗視野となりました。クロスニコルで暗視野となるのは、光学等方性である等軸晶系ですので、柔粘性結晶相は Daniel らの面心立方構造であろうと考えています。

1986年に久保らは示差熱分析により294Kに新たな相転移を見いだしています。我々はフォルミルフェロセンの正確な熱容量測定を断熱型熱量計を用いて13K~405Kの広い温度領域で行い、融解を含むすべての相転移を確認し各相転移についての熱力学諸量を決定しました。試料は市販のものを70~90℃で2回昇華精製して用いました。フォルミルフェロセンは昇華性のため測定した熱容量を補正する必要がありますが、これを避けるため測定容器に試料を入れる際、融解・充填を繰り返して、残空間が少なくなるようにしました。熱容量測定に先だち石英のDTA チューブを用いて示差熱分析を行ったところ、フォルミルフェロセンは402Kで6時間ほどアニールすると分解することが分かりました。このため、高温の測定は注意深く行い融

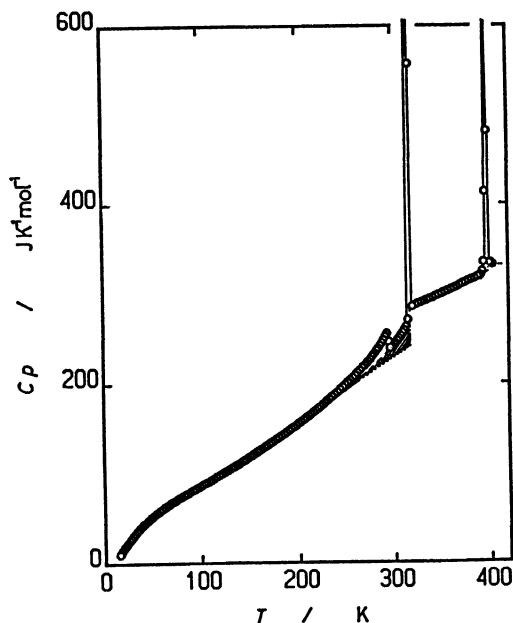


Fig. 1 Molar heat capacity of formylferrocene. The broken curve indicates the normal heat capacity and the shaded area corresponds to the tail of the 317 K phase transition.

解は全熱解析法により測定しました。その結果が図1です。

293.53K, 317.05K, 397.60Kに三つの相転移を見いだしました。これは久保らの報告と良く一致しています。

転移の熱力学諸量を算出するため正常熱容量を見積るのですが、これは294Kの転移が317Kの転移のすその上に乗っていると考えるとうまく行きました。エンタルピー ΔH を必要とする何等かの励起が存在するとき、それによる熱容量は、

$$C_p = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) / T^2 \quad (1)$$

と表せます。この式を用いてすその部分を見積りました。図1中の点線が格子振動により正常熱容量を、斜線部分がすそを表します。各相転移の熱力学量をまとめたものが表1です。融解

Table 1 Thermodynamic quantities of formylferrocene.

	293.53 K	317.05 K	397.60 K
$\frac{\Delta H}{\text{kJ/mol}}$	0.887 ± 0.010	13.29 ± 0.001	2.76
$\frac{\Delta S}{\text{J/(K}\cdot\text{mol)}}$	3.39 ± 0.05	42.10 ± 0.001	6.88

のエントロピーは $6.88 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ で、柔粘性結晶相への転移のエントロピー $42.10 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ に比べて非常に小さく、柔粘性結晶に関する Timmermans の経験則を満たしています。

佐藤らは 293.53 K の転移を知らずにX線回折を行い、“室温”で分子は五員環と置換された五員環の中心を結ぶ軸のまわりに 36° の回転で関係づけられる二つの配向を85%と15%の割合で無秩序に占めていると報告しています。また久保らは $^1\text{H NMR}$ スペクトルの 210 K から 290 K での二次モーメントの変化の様子からこの再配向運動の可能性を支持しています。転移点以下の相を完全秩序相とし、転移点以上の相では2つの配向を無秩序に占めているとするときの混合のエントロピーは、

$$\Delta S = -R (0.15 \ln 0.15 + 0.85 \ln 0.85) \\ = 3.51 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

となり 293.53 K から 317.05 K への転移エントロピーの実測値 $3.39 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ を説明できます。

柔粘性結晶では自己拡散が起きていますが、これは空孔拡散の機構で起きるとされています。空孔生成による熱容量は次式で与えられています。

$$C_p = \left(\frac{\partial n_s h_s}{\partial T} \right)_p \\ n_s = N_A \exp \left(\frac{S_s}{k} \right) \exp \left(-\frac{h_s}{kT} \right)$$

ここでは n_s は空孔の数、 h_s と S_s は空孔生成によるエンタルピーとエントロピーです。もし 317 K の転移のすそが空孔生成によるものだとすると(1)式との係数の比較から空孔生成エンタルピーの値は 44 KJ mol^{-1} 、エントロピーの値は $105 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となります。また 317.05 K

での空孔の数は、 1 mol あたりに 9.69×10^{21} 個と計算でき、これは1.6%にあたります。これらの値から逆算しますと空孔生成による過剰エントロピーは、

$$n_s S_s = 1.68 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

となり、空孔の Configurational entropy は、

$$S = k \ln \frac{(N_A + n_s)!}{N_A! n_s!} \\ \approx R \left\{ \left(1 + \frac{n_s}{N_A}\right) \ln \left(1 + \frac{n_s}{N_A}\right) - \frac{n_s}{N_A} \ln \frac{n_s}{N_A} \right\}$$

から $0.68 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となります。また Daniel らは構造解析の結果、f. c. c. 格子でフォルミルフェロセンの1分子は並進運動とcoupleした自由度24の配向を取り得ると報告しています。それによるエントロピーの寄与は $R \ln 24 = 26.42 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ です。これらのエントロピーを差し引いた残りのエントロピーは、 $13.32 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ です。Daniel らや佐藤らによる $^1\text{H NMR}$ の平均二乗振幅 $\langle U^2 \rangle^{1/2}$ からデバイモデルによって分子重心の並進振動によるエントロピーを見積りました。その結果エントロピーの増加は $7.6 \sim 28.7 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ となり(表2)、先ほどの残りのエントロピーは柔粘性結晶相への転移で分子重心の並進振動の振幅が変化するためと説明できるかと思っています。

Table 2 The meansquare amplitudes of plastic crystal (PC) phase, and low temperature (LT) phase and entropy gain due to the change of meansquare amplitudes.

	平均二乗振幅 $\langle U^2 \rangle^{1/2}$	Å
L T相	0.2 ^a	0.23 ^b
P C相	0.7	0.30
ΔS J/(K·mol)	28.7	7.6

a : Daniel *et al.* 1978

b : Sato *et al.* 1984

参考文献

金子友紀, 徂徠道夫, 第39回錯体化学討論会(水戸), 3B03 (1989).