

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

メタロセンを1電子酸化したメタロシニウム塩が、分子イオンの再配向に基づく興味深い秩序・無秩序型の結晶間相転移を示すことは本レポートでも何度か紹介してきました。たとえば、No. 7の研究紹介15で述べた  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$  は213Kと317Kに二つの相転移を示し、低温側から単斜、単斜、立方晶系の3相が存在します。ところが、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380K付近に一つの相転移が見られるだけとなっています。この化合物の低温相と最高温相は、各々  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$  の最低温相と最高温相に相当しています。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、250.5Kと312.2Kに二つの相転移をもち (No. 9 研究紹介19参照)、これらの相は粉末X線構造解析の結果それぞれ  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$  の各相と同じ構造をとることが分かりました。今回は  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{SbF}_6$  の熱容量測定結果の報告を中心に、これらの同族列化合物の系統的な解釈についても述べてみたいと思います。

測定した試料はイリノイ大で合成されました。最初に合成された示差熱分析用の試料 (No. 1) は378.5Kに相転移が存在しましたが、次に合成された熱容量測定用の試料 (No. 2) は測定に先立って行ったDTAの結果380~400Kにかけてなだらかなピークを示すことがわかりました。再度合成を依頼した熱容量測定用試料 (No. 3) は、はじめの試料より20K高い397.9Kに相転移がみられました。いずれの試料も元素分析値は理論値とよく一致しています。図1(a)の様な相図を仮定しNo. 1を412Kまで昇温しましたが転移温度に変化は見られませんでした。そこで図1(b)の様な相図を想定し、安定相と考えられるNo. 3を熱容量測定に用いました。熱容量測定は断熱型熱量計を用いて13~416Kの温度領域で行いました。

図2は熱容量測定の結果を示したものです。

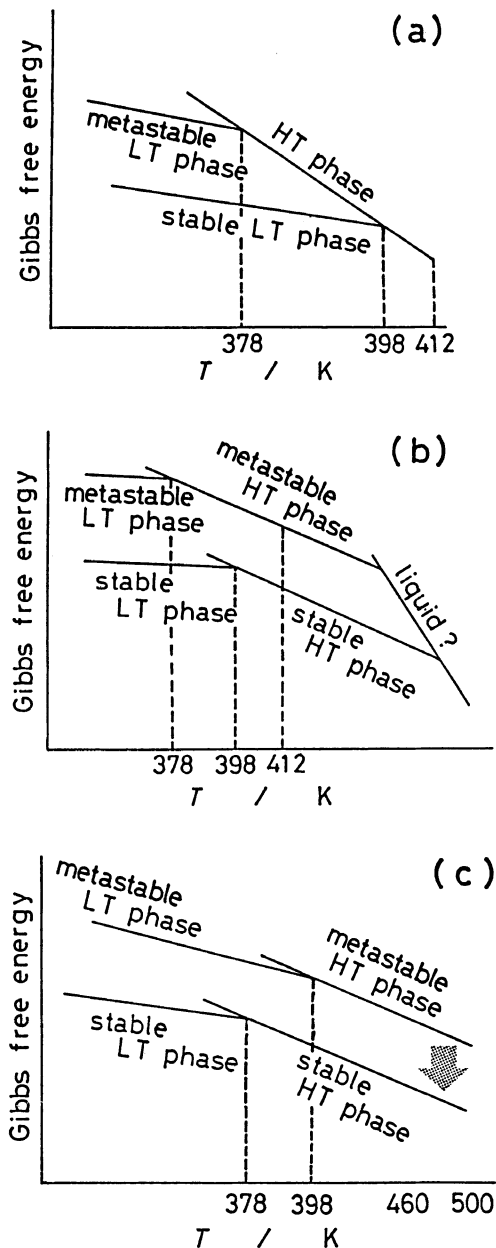


Fig. 1 (a) first trial phase diagram  
(b) second trial phase diagram  
(c) expedient phase diagram

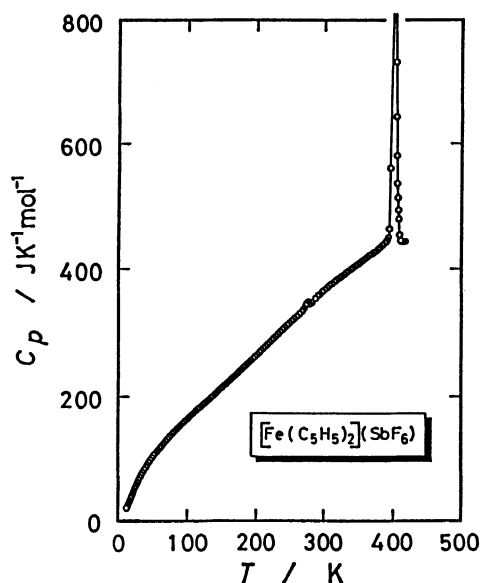


Fig. 2 Molar heat capacity of  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{SbF}_6$

398.60 Kに相転移を見いだしました。ところが転移点の全熱測定を何度か行いますと結果が少しづつずれていました。そこで再び転移点近傍の熱容量測定を行うことにしましたがこんどは転移点直下で発熱がみられました。一方、DTAによりNo. 3の試料は460 Kで140分間アニールすると転移温度が378 Kに移ることが分かりました。これらのことを考えますと、相図としては図1(c)が描けます。そこで測定装置内で熱処理を行い安定化させ安定相の熱容量を引続き測定しようとしたところ、420 K付近で試料が分解、爆発し測定不可能となってしまいました。DSCによって得た分解温度は520 Kでしたので

かなり低い温度で分解したことになります。セルが触媒になった可能性などをいろいろ試してみましたが今のところ原因は分かっていません。また全熱測定の結果からNo. 2は2相が混っているらしいことが分かり、DSCで熱処理をしてみますと転移温度はNo. 1と同じ378 Kに移りました。

測定した熱容量は結果として準安定結晶相に対応しています。直線近似で正常熱容量を見積り熱力学諸量を算出しました。No. 3の398 KのDTAピークとアニール後の378 KのDTAピークの面積比から安定相間での相転移のエントロピーとエントロピーも算出しました。これらの結果を $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ 、 $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ についての熱力学諸量とあわせて表1にまとめました。 $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ は正常熱容量の見積り方が二通りあるためそれぞれについて熱力学諸量を見積り考察しています。おもしろいことに最低温相から最高温相へのトータルの転移エントロピーは三つの化合物ではほぼ等しくなっています。これは後で述べる相図の図3(B)を支持します。

$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ の213 Kの相転移は室温で高圧にすると4.8~5.8 kbarで起ることが報告されています。このことから図3の(A)の様な相図が考えられます。347 Kの転移についての高圧実験は今のところ行われていませんので図中の右側のラインは全くの仮定です。これらの同族列化合物について、それぞれの常圧の場合の転移温度から図3(B)の様な相図を考えてみました。 $([\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]\text{PF}_6$ については示差熱分析の結果)。結晶内でイオンが受ける引力を圧力

Table 1 Thermodynamic quantities of the phase transitions of  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{SbF}_6$  and  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ .

|                                                | $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ |          | $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{SbF}_6$ |        | $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ |  |
|------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------|---------------------------------------------------|--------|--------------------------------------------------|--|
|                                                | 210.95 K<br>213.05 K                             | 346.94 K | meta-<br>stable                                   | stable |                                                  |  |
| $\frac{\Delta H}{\text{kJ/mol}}$               | 1.95                                             | 4.84     | 7.94                                              | 9.08   | 1) 5.81<br>2) 6.49                               |  |
| $\frac{\Delta S}{\text{J/(K}\cdot\text{mol)}}$ | 9.54                                             | 13.99    | 19.89                                             | 23.94  | 1) 20.28<br>2) 22.55                             |  |

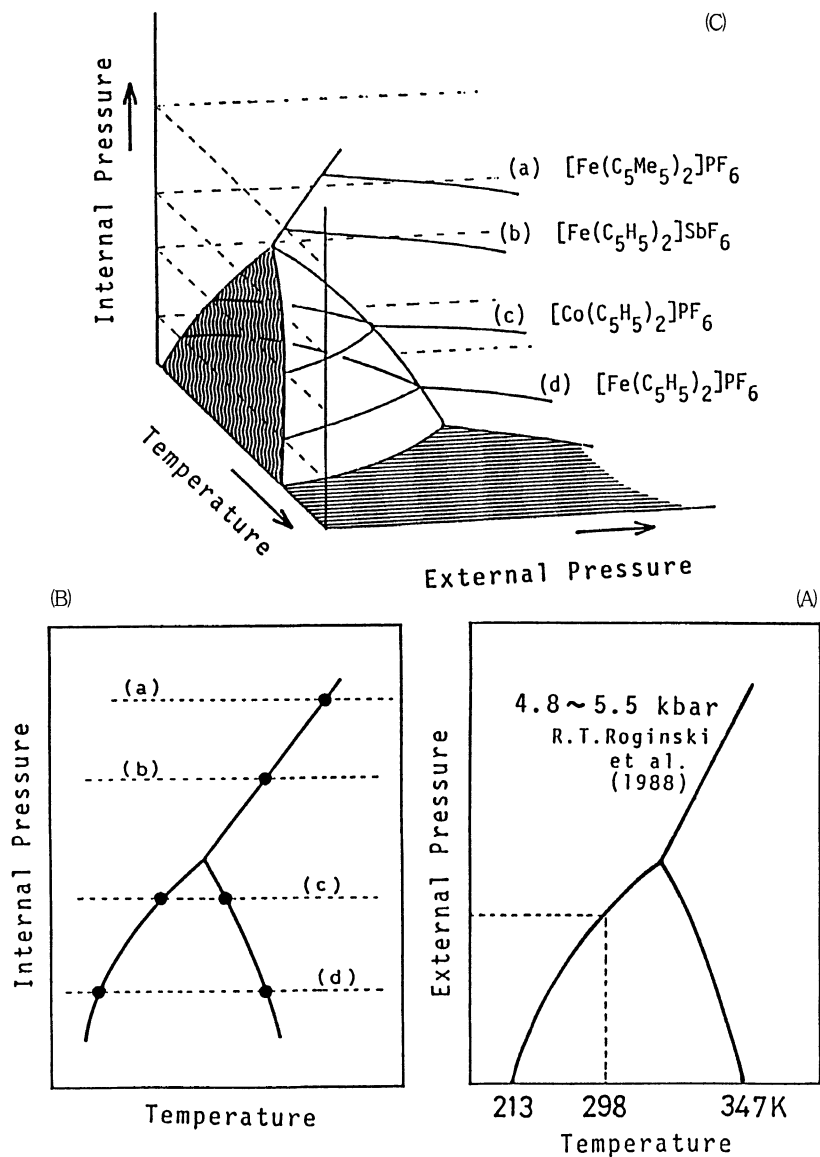


Fig. 3 Possible phase diagrams for the homologous series of the metallocinium salts.  
 (A) External pressure *versus* temperature diagram for  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$ .  
 (B) Internal pressure *versus* temperature diagram under normal atmospheric pressure.  
 (C) Relation among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

に換算した“内部圧”というパラメーターを縦軸に考え、この内部圧の違いにより各物質の転移温度の違いが生じたと考え、統一的な

解釈が可能となります。これらをまとめて図3 (C)の様な相図を作成してみました。各化合物の高圧での転移の様子を追っていけば、この様な

相図の妥当性を確かめることができます。現在  $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{PF}_6$  の高圧示差熱分析を計画中です。

#### 参考文献

金子友紀, 徂徠道夫, R. J. Webb, D. N. Hend-

rickson, 第25回記念熱測定討論会(豊中), 3203 B (1989).

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).