

常温以上で測定した昇華エンタルピーを 298.15Kの値に変換する本格的な方法

常温での蒸気圧が低い結晶の昇華エンタルピー測定は、熱量測定であれ、蒸気圧の温度依存性の測定であれ、通常、常温より蒸気圧が高い常温以上の温度で行われます。一方、固体物質の標準生成エンタルピーは298.15 K($\equiv T_r$)のデータが集積されていますので、298.15 Kでの気体の標準生成エンタルピーを求めるには、298.15 Kでの昇華エンタルピーが必要です。測定温度 T から298.15 Kへの昇華エンタルピーの変換は、次の式に基づいて行います。

$$\Delta_{\text{sub}} H^\circ(T_r) = \Delta_{\text{sub}} H^\circ(T) + [H^\circ(T) - H^\circ(T_r)](\text{cr}) - [H^\circ(T) - H^\circ(T_r)](\text{g})$$

今回は、以前に昇華熱を測定した Bis(2,4-pentanedionato)copper [$\text{Cu}(\text{PD})_2$, 図1] について、このような変換を本格的に行いました。

まず、Perkin-Elmer DSC-7を用いて連続昇温法で熱容量を測定し、 $[H^\circ(T) - H^\circ(T_r)](\text{cr})$ は、付属のソフト“tasac”を用いて算出しました。測定は水を冷却剤に用いて298.15 Kから行い、始動過渡期の影響を除くため、実験式： $C_p^\circ = a + bT + cT^2$ を320 K~390 Kの熱容量測定値に fit させ、298.15 K~320 Kの区間は実験式に基づいて補外しました。図2に熱容量の測定結果と Teghil らの文献値との比較を示します。文献値は200 Kで奇妙な折れ曲がりを示し、今回の測定結果とは著しく食い違っています。この文献値に対して、最近のデータ集 [E. S. Domalsky

et al., J. Phys. Chem. Ref. Data 13, Supplement No. 1 (1984)] では4段階評価で上から2番目のBランク(good)を与えられていますが、再検討が必要です。

次に、 $[H^\circ(T) - H^\circ(T_r)](\text{g})$ は気体モル標準熱容量 $C_p^\circ(\text{g})$ を統計力学的に計算して算出しました。 $C_p^\circ(\text{g})$ は分子の並進、回転、振動運動および $[C_p^\circ(\text{g}) - C_v^\circ(\text{g})](\equiv R)$ の寄与の和で表されますが、このうち算定が最も困難なのが分子内振動の寄与です。

平面骨格をもつ29原子分子 $\text{Cu}(\text{PD})_2$ (図1) は D_{2h} の対称性を持ち、81個の分子内振動は $A_g(13)$, $B_{1g}(6)$, $B_{2g}(8)$, $B_{3g}(12)$, $A_u(7)$, $B_{1u}(13)$, $B_{2u}(13)$, $B_{3u}(9)$ [()内は所属モード数] に分類されます。 A_g , B_{1g} , B_{2g} ,

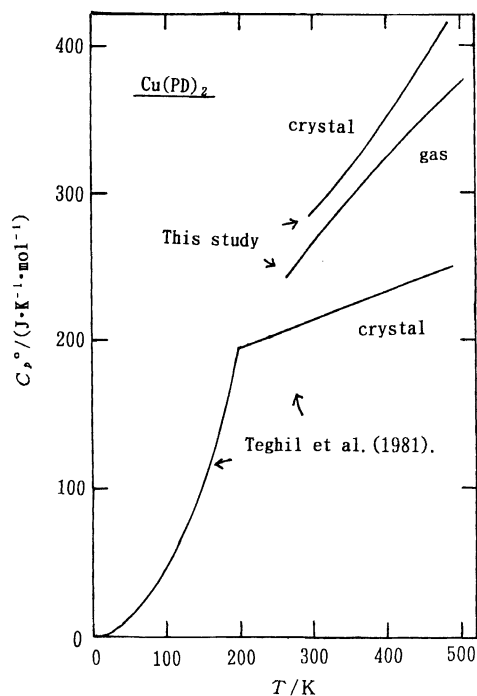


Fig.2 Standard molar heat capacities of $\text{Cu}(\text{PD})_2$ in the crystalline and gaseous states.

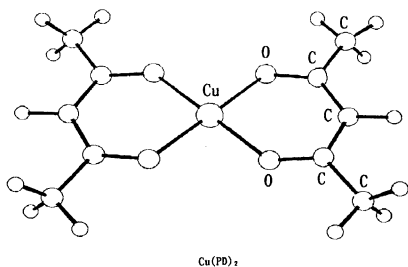


Fig.1 $\text{Cu}(\text{II})$ 2,4-pentanedionate molecule.

B_{3g} 振動がラマン活性, B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} 振動が赤外活性, A_u 振動は不活性です。Cu(PD)₂については赤外・ラマン分光の研究が多数発表されており, 赤外活性振動については詳細な基準振動解析が行われています。しかし分子全体についての全面的な基準振動解析は行われていませんでした。今回は1500~1600 cm⁻¹領域の赤外吸収帯の帰属を Jungeらの同位体置換の実験結果に基づいて訂正したうえで, 三上らの方法の枠組みであらためて全面的な基準振動解析と力の定数の最適化を行い, ラマン活性および不活性振動の振動数をも算出して, 振動数の帰属を完成させました。

基準振動数の計算には, 20原子以内の分子にたいして作成された Quantum Chemistry Program Exchang (QCPE) のパソコン用 FORTRAN プログラム QCMP067 (General Vibrational Analysis System) を改良して作成した一連のプログラムを用いました。この新しいプログラムでは拡張メモリに巨大配列を切って原子数の制限を取り除き, 分子内座標数 ≤ 3 * 原子数の制約も除くとともに, 永年方程式を各既約表現毎に解くよう改良して計算時間の減少を図っています。

以上の解析では4個のメチル基が102 cm⁻¹の波数で単純にねじれ振動をすると仮定しましたが, 熱力学量の算出には束縛回転体とみなすのが一般的で望ましい取り扱いです。この化合物に対する内部回転障壁の高さは enol 型 2,4-pentanedione の NMR 測定によるスピン-格子緩和時間 T_1 の温度変化から (3.5 ± 1.0) kJ · mol⁻¹ と見積もり, 3回対称の内部回転ポテンシャルを仮定し, Pitzer-Gwinn の表を用いて熱力学関数への寄与を算出しました。

298.15 K への変換の結果を図3に示します。変換値の平均値とその標準偏差 (sdm) は $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(T_r) = (118.72 \pm 0.40)$ kJ · mol⁻¹ です。最終的な換算値として, $2 \times \text{sdm}$ に結晶と気体の $[H^\circ(T) - H^\circ(T_r)]$ の uncertainty をそれぞれ 0.68 kJ · mol⁻¹, 0.78 kJ · mol⁻¹ とおいて結合し, (118.7 ± 1.3) kJ · mol⁻¹ を得ました。この値は,

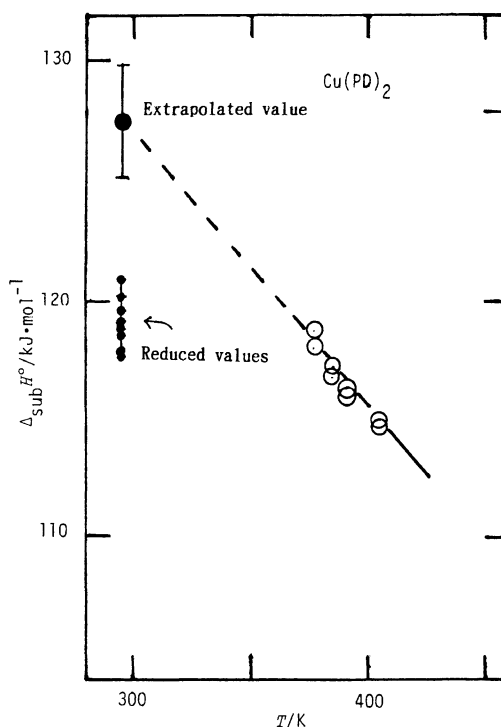


Fig.3 Sublimation enthalpies of Cu(PD)₂. Empty circles show the experimental values.

図3に示すように昇華エンタルピー測定値の温度依存性に基づく補外値 (127.6 ± 2.4) kJ · mol⁻¹ と比較して有意の差が認められ, 安易な補外が危険であることを示しています。

30年程以前には構造化学の最前線であった基準振動計算も, QCPEによるプログラムの公開とパソコンの進歩によって, 今では基礎知識さえあれば非専門家にも行なえる routine の仕事になりました。今後, 気体熱容量の算出だけでなく, 固体熱容量から分子内振動の寄与を正しく差し引くためにも, このような基準振動計算が役立つものと期待されます。

参考文献

崎山 稔, 第28回熱測定討論会(東京), 3103A (1992).