

常温以上で測定した昇華エンタルピーの 298.15 K への換算(2)

常温での蒸気圧が低い結晶の、常温以上のいくつかの温度で測定した昇華エンタルピーの温度依存性から、補外によって298.15 Kの値を推定する方法は、時として顕著な誤差を導くことを、Bis (2, 4-pentanedionato)copper [Cu(PD)₂] について昨年の本レポートで紹介しました。今回は、以前にわれわれのグループで測定したFe(PD)₃とBe(PD)₂の昇華エンタルピーの換算について紹介します。

高温(T)での昇華エンタルピーを298.15 K ($\equiv T_r$)へ換算するもっとも正統的な方法は次の式に基づく方法です。

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

右辺第2項 $[H^\circ(T) - H^\circ(T_r)](\text{cr})$ は Perkin-Elmer DSC-7 を用い、連続昇温法で熱容量を測定し、tasac を用いて算出します。測定は水を冷却剤に用いて293.15 K から行いましたが、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～350 Kの熱容量測定値に fit させ、298.15 K～320 Kの区間は得られた実験式に基づいて補外しました。

右辺第3項 $[H^\circ(T) - H^\circ(T_r)](\text{g})$ 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す。 $C_p^\circ(\text{g})$ は、分子の並進、回転、振動運動および $[C_p^\circ(\text{g}) - C_v^\circ(\text{g})](\equiv R)$ の寄与の和ですが、このうち算定が最も厄介なのが分子内振動の寄与です。

Fe(PD)₃ は平面骨格構造のリガンドの酸素原子がFe原子に正八面体的に配位して、D_{2d}の対称性をもち、123個の分子内振動はA₁(20, Raman), A₂(21, IR), E(41, Raman; IR) [()内はモード数と活性を示す] に分類されます。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が、ラマン・スペクトルについては報告がありません。今回はラマン・スペクトルとその偏光解消度を測定し、あらためて全面的な基準振動解析を行い、ラマン活性および不活性振動の振動数を算出して、振動数の帰属を完成させました。

Be(PD)₂ は平面骨格構造のリガンドの酸素原子がBe原子にほぼ正四面体的に配位して、

D_{2d}の対称性をもち、81個の分子内振動はA₁(13, Raman), A₂(6, 不活性), B₁(7, Raman), B₂(13, IR; Raman), E(21, Raman; IR) に分類されます。赤外スペクトルとその同位体効果が報告されていますが、ラマン・スペクトルについては報告がありませんし、本格的な基準振動解析も行われていません。今回は遠赤外域を含む赤外スペクトルおよびラマン・スペクトルとその偏光解消度の測定を行い、選択律に基づいてバンドの帰属を行い、上と同様に全面的な基準振動解析を行い、振動数の帰属を完成させました。

以上の解析ではリガンドのメチル基が約105 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、実際は束縛回転子と見なすのが適当です。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T₁からの推定値(3.5±1.0) kJ/molを用い、3回対称の内部回転場を仮定し、Pitzer-Gwinnの表を用いて熱力学関数への寄与を算出しました。

Fe(PD)₃には377.8 Kと391.9 Kの範囲に7個の測定値、Be(PD)₂には321.3 Kから350.1 Kまでの範囲に9個の実測値があります。Fe(PD)₃の場合、298.15 Kのモル昇華エンタルピーの最終結果として(125.6±1.6) kJ/molを得ました。この値は補外による値:(139.7±1.9) kJ/molとは顕著な差があります。なお、結晶と気体のモル標準熱容量の差は300-350 Kで6 R～7 Rの範囲内にあります。

Be(PD)₂の場合、最終結果として(89.42±0.83) kJ/molを得ました。この値も補外による値:(90.98±0.45) kJ/molに近いものの、有意の差があり、測定範囲が298.15 Kに近い場合でも補外に誤差導入の危険性が存在することを示しています。なお、結晶と気体のモル標準熱容量の差は300-350 Kで5 R～6 Rの範囲内にあります。

(崎山 稔)

参考文献

崎山 稔, 第29回熱測定討論会(長岡), 1324A (1993).