

デカメチルフェロセニウム塩における 分子運動と相転移

(東邦大理¹, 神戸大院理²)

○猿田慎吾¹, 小曾根崇¹, 北澤孝史¹, 稲垣堯², 持田智行^{1,2}

【序】フェロセン誘導体の結晶は、様々な相転移を示すことが知られている。例えばフェロセン系分子は球形に近い為、高温でしばしば柔粘性結晶への相転移を起こす。これらの相転移と分子運動の相関については、古くから興味を持たれてきた[1]。

本研究では、種々の対アニオンを含むメタロセニウム塩(図1)の相転移挙動について検討を行った。NTf₂、OTfなどのフッ素系アニオンは、イオン液体の構成要素として多用されており、特に前者は低融点の塩を与えるアニオンとして知られている。こうした効果の起源を探るには、結晶中における分子運動と融解温度の相関を見るのが有用である。メタロセン系物質はその格好の対象であり、低対称メタロセンのNTf₂塩は低融点のイオン液体となる一方で、高対称メタロセンは高融点の結晶を与える[2, 3]。ここではアニオン種、分子の対称性、中心金属の効果を横断的に見る目的で、フッ素系アニオンを含む高対称メタロセニウム塩を系統的に合成し、その相転移と分子運動について検討を加えた。

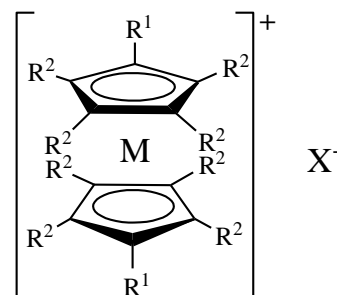


図1 メタロセニウム塩の構造式 (M = Fe, Co; R¹, R² = Me, H; X = NTf₂, OTf, PF₆, BF₄)

【実験】各種メタロセン(デカメチルフェロセン、デカメチルコバルトセン、オクタメチルフェロセン、フェロセン、コバルトセン)および銀塩(AgX; X = NTf₂, OTf, PF₆, BF₄)のアセトン溶液を混合・攪拌した後、析出した銀をろ過により除去し、溶媒を減圧除去した。精製を行った後、垂直拡散法(溶媒:アセトン、貧溶媒:ヘキサン)を用いて結晶化した。生成した結晶についてDSC測定を行い、相転移が見つかったものについては、その上下の温度でX線構造解析を行った。コバルトセニウム塩については、固体¹³C NMRを用いて結晶内分子運動に関する検討を加えた。

【結果と考察】デカメチルフェロセニウム塩、およびオクタフェロセニウム塩(X = NTf₂, OTf, PF₆, BF₄)は、いずれも固相で複数の相転移を示すことがわかった。これらの塩では、低温から昇温に伴って秩序相からまずアニオンが無秩序化し、次いでカチ

オンが無秩序化し、さらに融解もしくは分解に至る一般的な相系列が認められた。

これらの塩においては、室温以上で粘性結晶への転移とみられる相転移が認められた ($\Delta S = 43 \sim 19 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)。この転移温度の比較を図2に示した。転移温度はアニオンサイズの増加と共におおむね減少した。また、デカメチルフェロセニウム塩よりオクタメチルフェロセニウム塩で低温化した。なお、 NTf_2 塩はより高温で融解したが、他の塩は融解を示す前に分解した。

室温以下の領域では、デカメチルフェロセニウム塩の場合、 PF_6 塩以外はいずれも $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近で相転移 ($\Delta S = 4.2 \sim 1.6 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) を示した。 NTf_2 塩では、相転移 (167.6 K) に伴って格子が室温相の倍周期になり、室温で無秩序化していたアニオンが秩序化していた。 BF_4 塩でも同様の变化が認められた。オクタメチルフェロセニウム塩の場合、 NTf_2 塩、 PF_6 塩で同様の転移が認められた。ただし NTf_2 塩では、相転移 (189.2 K) に伴ってアニオンが秩序化する点は同様であるが、デカメチルフェロセニウム塩とは異なり、低温相では対称心が失われ、キラルな空間群となった。

フェロセニウム・ NTf_2 塩では 199.1 K と 401.4 K に固相転移、408.9 K に融解が認められた。対応するコバルトセニウム塩では、255.1 K と 271.1 K に固相転移、439.1 K に融解が認められ、中心金属の変化で転移温度に顕著な効果が現れた。

以上のように、フッ素系アニオンを有する置換メタロセニウム塩においては、低温の完全秩序相から、アニオン、カチオンが個々にエントロピーを獲得し、最終的に液体に至る過程が普遍的に出現した。こうした傾向は、フェロセニウム塩に関する既往の研究[1]とも合致している。ここではアニオンの体積・運動自由度の増加が、カチオンの無秩序転移温度、ひいては融解温度の低下を引き起こしており、併せてカチオンの非対称性が転移温度の低下に寄与している。これらの要因が、次講演で述べるメタロセニウム系イオン液体の生成にかかわっていると推定される。

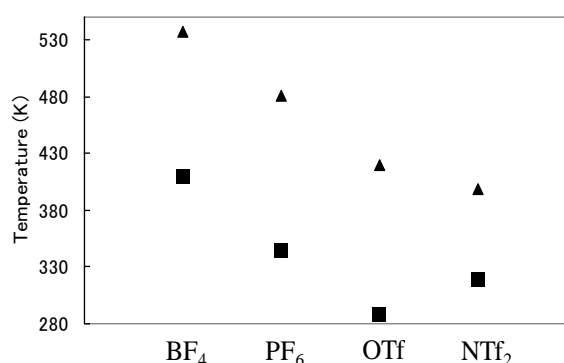


図2 対アニオンと相転移温度の相関
デカメチルフェロセン錯体(▲)および
オクタメチルフェロセン錯体(■)

[1] R. J. Webb *et al.*, *Inorg. Chem.*, 31, 5211 (1992); M. Sorai and Y. Shiomi, *Thermochim. Acta*, 109, 29 (1986).

[2] 稲垣・持田・中村・桑原、第二回分子科学討論会、4A17 (2008).

[3] 猿田・清水・赤坂・持田、日本化学会第 87 春季年会 (2007).