

ペルフロロアルキル系アニオンを用いた アルキルフェロセニウム塩の融解挙動

(神戸大院・理)

○濱田 将太、持田 智行

【序】フェロセニウム塩は一般に高融点の結晶である。ところが最近、ビス(トリフロロメタンスルホニル)アミド (TFSA)を対アニオンとするアルキルフェロセニウム塩が低融点となることを見出された。これらの塩は興味ある熱物性を示すことが報告されている。そこで本研究では、アルキルオクタメチルフェロセンに対してペルフロロアルキル基を含むアニオンを組み合わせた塩 (Fig. 1)を合成し、その熱物性について検討した。具体的には、 $[1][CF_3CO_2]$, $[1][C_2F_5CO_2]$, $[2][CF_3CO_2]$, $[1][C_4F_9SO_3]$ の4種類の塩を合成した。このうちカルボキシレート塩はいずれも、機械的ストレスの印加、もしくは長時間のアニーリングにより、融点以下の温度でも融解することがわかった。また、昇温速度に応じて、見かけの融解温度が上昇した。これらの結果は、融解過程が時間に依存していることを示唆している。時間に依存する融解過程は、分解を伴う化合物での報告例があるが[1]、今回の物質は分解を伴わず、変化も可逆である。この現象について詳細な検討を行った。

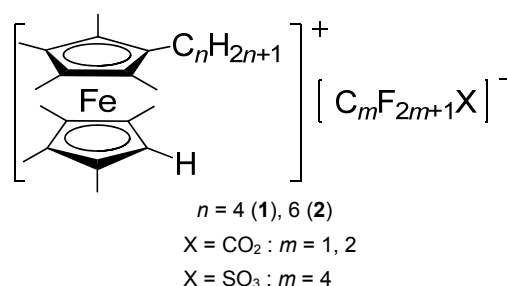


Fig. 1. ペルフロロ系アニオンを用いたアルキルオクタメチルフェロセニウム塩の構造式。

【合成】目的物はアセトンと水の混合溶媒中で中性のフェロセン誘導體と対応するアニオンの銀塩との直接反応、もしくはフェロセン誘導體の硝酸塩とアニオンのリチウム塩との複分解によって得られた。反応混合物をろ過し、目的物をジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタンとヘキサン、もしくはジクロロメタンとジエチルエーテルの混合溶媒で徐冷法による再結晶を行った。

【結果・考察】

機械的ストレスによる融解現象の観測. カルボキシレート塩の結晶は、ある温度以上で機械的ストレスを加えると融解するという特異な性質を示した。 $[1][CF_3CO_2]$ の塩 (1 K min^{-1} の融点 86.6°C)の結晶に針で機械的刺激を与えたときの XRD パターンの変化を Fig. 2 に示した。当初の結晶状態 (20°C)では回折パターンが確認されるが (Fig. 2a)、刺激によって回折が消失し、過冷却液体となった (Fig. 2b)。さらに 14.3°C 以下に一度保持すると結晶化が起こり、回折パターンが再度出現した (Fig. 2c)。同様の融解現象が

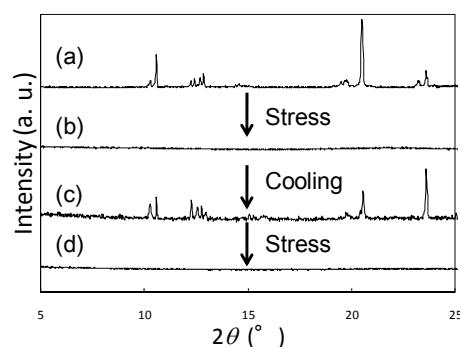


Fig. 2. $[1][CF_3CO_2]$ の回折パターン (室温). (a) ストレス印加前, (b) ストレス印加後, (c) 冷却・結晶化後, (d) ストレス印加後.

[1][C₂F₅CO₂], [2][CF₃CO₂]でも見られた。一方、スルホナート塩は通常の融解、結晶化挙動を示し、このような機械的ストレスによる融解現象は認められなかった。

時間に依存した融解現象の観測. これらの塩の DSC 測定を行った。カルボキシラート塩の結晶の融解温度は、昇温速度の増加に伴い数 K 以上上昇して観測された (Fig. 3)。この現象は可逆であることから、分解による融点変化[1]ではなく、カルボキシラート塩の融解が時間に依存していることを示唆している。

一方、スルホナート塩については、昇温速度によらず一定の融点が観測された。

また、カルボキシラート塩は融点より 10 K 程度低温でも、長時間放置すると融解した。[1][CF₃CO₂]の塩 (1 K min⁻¹での融解温度 86.6 °C)を 1 K min⁻¹ でアニーリング温度 (70–83 °C)まで昇温し、その温度で保持した結果、70 °C では 371–611 min、80 °C では 220–344 min、83 °C では 93–221 min 経過後に融解する様子が観測された。これらは測定を三回繰り返して観測された時間幅であり、ばらつきがあるものの、保持温度の上昇に伴って融解時間が短縮する傾向が見られた。これらの結果も、融解過程が時間に依存していることを示している。

融解エントロピーの比較. [1][CF₃CO₂], [1][C₂F₅CO₂], [2][CF₃CO₂]における最安定相から液体相までの転移エントロピーの総和は、それぞれ 130.4, 117.2, 66.0 J mol⁻¹K⁻¹であった。これらの値は、カチオンもしくはアニオンの炭素鎖伸長に伴って減少している。これは長鎖アルキル基を含む一般的な化合物とは逆の傾向であり、炭素鎖が伸長すると、低温で残存するディスオーダーが増大していることを示唆している。また、同じアニオンを有する一連のデカメチルフェロセニウム塩について X 線構造解析を試み、フロロアルキル基が低温でも激しくディスオーダーしていることを明らかにした。これは熱測定の結果とも矛盾しない。

以上のように、フロロアルキルカルボキシラート塩では、融点の昇温速度依存性、ストレスによる融解現象、等温での融解現象が観測された。これらの結果は、時間・温度に依存した融解過程が起こっていることを示唆している。この現象は、ディスオーダー状態の変化が速度論的過程として起こっているために生じた可能性があると考えられる。

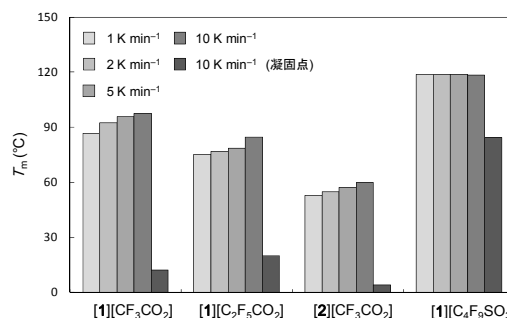


Fig. 3. ペルフロアルキル系アニオンを用いたアルキルオクタメチルフェロセニウム塩の融点。

[1] J. W. Lee, L. C. Thomas, S. H. Schmidt, *J. Agric. Food Chem.*, **59**, 684–701 (2011).