

固体 NMR 法によるイオン液体の新しい基幹物質、デカメチルフェロセン・アセナフテンキノン錯体の研究

(電通大院 量子・物質工学専攻¹・神戸大学理学部²)

○中村英章¹・桑原大介¹・持田智行²

Hideaki Nakamura¹, Daisuke Kuwahara¹, and Tomoyuki Mochida²

(The University of Electro-Communications¹, Department of science, Kobe University²)

Research of decamethyl-ferrocene acenaphthenequinone: phase transition of a new component of ionic liquid studied by solid state NMR

Abstract

Decamethyl-ferrocene acenaphthenequinone complex (DA) is a new substance, which was recently synthesized by Mochida et. al., in Kobe University. This complex has electronic function based on organometallic characteristic and a distinctive molecular structure. Therefore, this complex and its derivatives should serve as functional materials in the field of electrochemistry. In order to employ the functionality of this complex, it is necessary to elucidate the molecular structure and physical property. Differential scanning calorimetric experiments have shown that DA has a phase transition near -20°C . However, little is known about the origin of the phase transition and the molecular behavior around the phase transition. We revealed structural change of DA around the phase transition by high-resolution solid state ^1H NMR. We will present the detailed experimental and analytical results in the conference.

1. 緒言

近年、イオン液体の開発と機能性に関する研究が盛んである。イオン液体は、多様な物性・機能性を示すことで注目されており、イオン伝導性を生かした電子材料などへの応用が期待されている。本研究で扱ったデカメチルフェロセン・アセナフテンキノン錯体 (DA錯体) はフェロセンの特徴を生かした電子機能と特徴的な分子骨格を持つ新規物質である。この錯体の物性や構造を明らかに出来れば、フェロセン誘導体の融点を下げることに繋がる。その結果、磁性体であるフェロセンを用いた電気化学特性に優れる「フェロセン系イオン液体」の実現が期待できる。そのためにDA錯体の数々の物性研究がなされてきたが、低温での相転移の原因はこれまで明らかにされていなかった。我々は特に固体高分解能 ^1H NMRの手法を用いてDA錯体の相転移前後の構造変化を解明することに成功した。本講演ではその詳細について報告する。

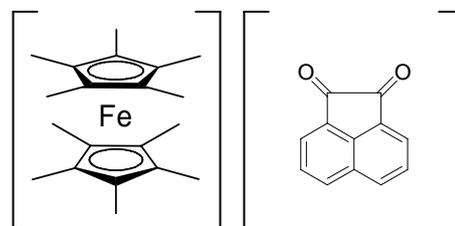


Figure 1. Structure of decamethyl-ferrocene acenaphthenequinone.

キーワード：イオン液体、固体高分解能 ^1H NMR、相転移、 ^1H スピン拡散、分子間距離

なかむらひであき、くわはらだいすけ、もちだともゆき

2. 実験

最初に、CP/MAS、SP/MAS、dipolar dephasing法を用いた¹³C NMR測定を行い、DA錯体のNMRスペクトルの帰属を行った。次に、DA錯体とアセナフテンキノン分子について、低温（20℃～-70℃）で¹³C CP/MAS測定を行った。最後に、DA錯体の固体高分解能¹Hスピン拡散の実験を行い、低温（20℃～-100℃）でのスピン拡散速度の変化を求めた。測定は、7.05Tの超伝導磁石で行った。

3. 結果と考察

Figure 2は、DA錯体中のアセナフテンキノン分子の低温での¹³C NMRスペクトルである。この結果から、アセナフテンキノン分子が-50℃以下で相転移を起こしていることが分かる。アセナフテンキノン分子単体の低温実験では、相転移は確認されなかった。これより、DA錯体の相転移は、錯体中のフェロセン分子とアセナフテンキノン分子間に有効な相互作用が働いていることが原因と考えられる。

Figure 3は、¹Hスピン拡散の実験から求めた各温度におけるスピン拡散速度の変化である。この結果とスピン拡散次元格子モデルの式、

$$\frac{dM_a(t)}{dt} = 2\Omega[-M_a(t) + M_d(t)] \quad , \quad \Omega = a \frac{1}{r^6} \quad (1)$$

を用いて、各温度におけるデカメチルフェロセン分子とアセナフテンキノン分子間の距離の変化を求めた (Table 1)。ここで拡散速度 Ω は分子間距離、 r^6 に反比例する。我々はDA錯体のような固体状態の擬似¹H-¹H 2スピン系においても、核オーバーハウザー効果と同様に Ω が r^6 に反比例することを見出した。この関係を用いて、相転移時にデカメチルフェロセン分子とアセナフテンキノン分子間の距離が 0.37Å縮まっていることが分かった。

以上の結果から DA 錯体の相転移前後における結晶構造をモデル化したものを、Figure 4 に示した。これより DA 錯体は相転移時にアセナフテンキノン分子が傾くことが原因で 2 つの分子間距離が縮んでいると考えられる。会場では分子動力学計算で求めたアセナフテンキノン分子の傾きの角度及びその変化についても合わせて報告する。

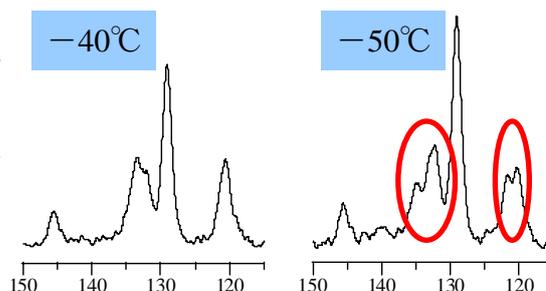


Figure 2. The variation in the spectra of DA with indicated temperature.

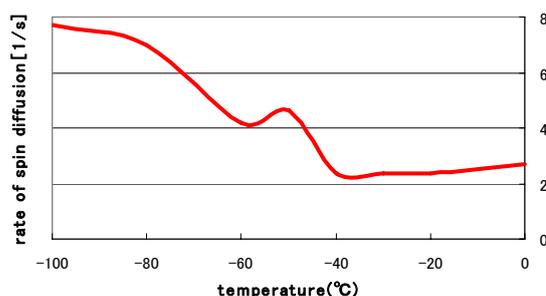


Figure 3. Variation in ¹H spin diffusion rates of DA complex with temperature.

Table 1. Variation in intermolecular distances between decamethyl-ferrocene and acenaphtenequinone with temperature.

temperature (°C)	0	-40	-50	-60	-100
distance (Å)	3.49	3.48	3.12	3.19	3.05

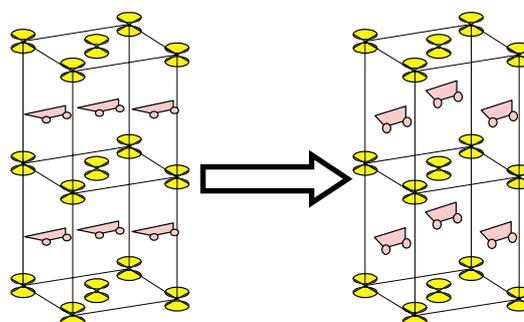


Figure 4. Variation in structure of DA around the phase transition.