

メタロセン：間に挟まった金属の個性は 相互作用の大きさに関係しない？

フェロセンに代表されるメタロセン (η^5 -bis(cyclopentadienyl) metal, $M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$) 及びその誘導体は周知のようにシクロペンタジエニル環に遷移金属 M が挟まれた形をしています。いわば金属はシクロペンタジエニル環によって包まれています。その時、昇華熱乃ち結晶中での分子間相互作用に金属の個性は反映されるのでしょうか。

まず今回初めて測られたデカメチルメタロセン (η^5 -bis(pentamethylcyclopentadienyl) metal, $M(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)_2$) の昇華熱測定について紹介しましょう。筆者は98年の夏から99年の春まで Lisbon は Portugal の Instituto Superior Técnico に滞在し、そこで昇華熱測定装置の開発を行いました。熱量計本体は SETARAM 社の Tian-Calvet 熱量計を用い、試料のセッティングは操作が簡便な落下法にしました。装置感度の校正は、ガラス製の測定セルの下部に取り付けたヒータに電気を流し、その時の発熱量を使って行いました。装置手続などの詳細はここでは割愛します。装置の確度は安息香酸とフェロセンの昇華熱を測定することによって確認しました。乃ち、安息香酸・フェロセンそれぞれの NIST 推奨値、 $\Delta_{\text{sub}}H(T/K=298)/\text{kJ mol}^{-1} = 89.7 \pm 1.0, 73.4 \pm 1.1$ に対し、今回の装置ではそれぞれ $87.37 \pm 0.47, 73.35 \pm 0.12$ を得ました。

今回測定したデカメチルメタロセンは $M = \text{Fe, Ru, Os}$ の3種類です。それぞれ市販品を減圧昇華精製したものを用いました。測定は $T/K = 342$ で行い、一回に約 1～3 mg の試料を昇華させました。結果を Table 1 中の太字で示しま

した。他の値は文献値です。一つの試料に対して幾つか異なるグループからの文献値が存在する場合、それらを平均して統計処理しているので、当然文献値の不確定度は一つのグループが一点だけ値を出した場合より大きくなりますので単純な比較はできませんが、この装置は僅かな試料量を鑑みると非常に再現性に優れることが判ります。

さてデカメチルメタロセンは措いてメタロセンにだけ注目して Table 1 を眺めると、Ti, V を除いて第四周期では昇華熱はだいたい 70～75 kJ mol^{-1} で等しいことが判ります。またルテノセン (Ru)、オスモセン (Os) の昇華熱も概ね等しく、ともに第四周期のメタロセンより大きい値を持つことが判ります。そしてそれぞれの分子構造は Os, Ru では金属原子上に Cp 環に平行に鏡映面がある形をしている (Cp 面から見れば Cp 面は重なっている) のに対し、それ以外のメタロセンでは金属原子上に反転中心があります (Cp は互いに 36° ずれている)。これらのことは Ti, V を除くとメタロセンの昇華熱には金属の個性が直接には反映されず、Cp の向きを決定し、そのことによって昇華熱を左右するという間接的な意味で関与しているように見えます。

話をもう少し定量的にしてみましょう。Table 1 の物質のうち、 MnCp_2 , TiCp_2 , 以外はすべて X 線又は中性子線回折によってその結晶構造が知られています。但し X 線の場合、水素原子の位置は判りません。そこで中心金属と水素原子を考えずに炭素原子だけに注目して、以下の

Table 1. Sublimation enthalpies of metallocenes and decamethylmetallocenes in kJ mol^{-1} at $T/K = 298$

TiCp_2	VCp_2	CrCp_2	MnCp_2	FeCp_2	$\text{Fe}(\text{CpMe}_5)_2$	CoCp_2	NiCp_2
58.5 ± 8.0	58.6 ± 4.2	71.0 ± 1.3	75.7 ± 1.7	73.4 ± 1.1	96.15 ± 0.59	72.1 ± 0.1	71.5 ± 0.6
				RuCp_2	$\text{Ru}(\text{CpMe}_5)_2$		
				82.7 ± 1.7	91.00 ± 0.85		
				OsCp_2	$\text{Os}(\text{CpMe}_5)_2$		
				80.5 ± 1.7	95.05 ± 0.30		

Cp: η^5 -cyclopentadienyl, CpMe₅: η^5 -pentamethylcyclopentadienyl, Values determined in the present work are denoted in bold face.

ようにLennard-Jones型ポテンシャルで以てメタロセンの昇華熱が再現できないかを考えてみました。

$$-\Delta_{\text{sub}}H = \sum_{\alpha \neq \beta} \left\{ \frac{A}{(r_{\alpha i} - r_{\beta j})^{12}} + \frac{B}{(r_{\alpha i} - r_{\beta j})^6} \right\} \quad (1)$$

ここで $r_{\alpha i}$ は分子 α 上の原子 i を意味します。結晶構造のデータを用い、距離がある閾値以下(今回は7 Åとしました)の距離にある炭素原子に関して上式(1)の形の和をとり、昇華熱実測値と併せて最小自乗法により係数 A, B を決めました。但しこの際VCp₂の値は係数決定に使いませんでした。VCp₂を含めて最適化すると B の符号が負になり、物理的意味をなさなくなったからです。結果は $A/\text{\AA}^{12} \text{ kJ mol}^{-1} = 3.073 \times 10^6$, $B/\text{\AA}^6 \text{ kJ mol}^{-1} = 4,549 \times 10^3$ となりました。この係数を使って昇華熱を逆算した結果と実測値との差をTable 2に挙げました。実測値とのすばらしい一致、とは言い難いですが一多少の我田引水の論点先取を容赦願うとして一次のようなことは言えそうです。

- Fe, Co, Niの昇華熱は計算値でも70~75 kJ mol⁻¹程度に再現されている。
- Ru, Osの昇華熱も計算値で80 kJ mol⁻¹前後と、他のメタロセンより大きな値であることが再現されている。
- 最適化に使用しなかったとはいえVの昇華熱は、他のメタロセンよりやや小さめであるという傾向は一致している。

以上のことから、中心金属の個性を無視して、それを囲むシクロペンタジェニル環間の距離だけを考慮しても(今回の係数 A, B には水素の寄与がeffectiveに取り込まれているとして)、メタロセンの分子間相互作用はこの程度には説

Table 2. Calculated sublimation enthalpies of metallocenes ($M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$) in kJ mol⁻¹ by using equation (1) where $A/\text{\AA}^{12} \text{ kJ mol}^{-1} = 3.073 \times 10^6$, $B/\text{\AA}^6 \text{ kJ mol}^{-1} = 4,549 \times 10^3$

M	$\Delta_{\text{sub}}H^{\text{ci}}$	$\Delta_{\text{sub}}H^{\text{ex}}$	$\Delta_{\text{sub}}H^{\text{ci}} - \Delta_{\text{sub}}H^{\text{ex}}$
V	66.7	58.6	+8.1
Cr	77.4	71.0	+6.4
Fe	73.9	73.4	+0.5
Co	71.0	72.1	-1.1
Ni	68.5	71.5	-3.0
Ru	79.5	82.7	-3.2
Os	80.5	80.5	+0.0

$\Delta_{\text{sub}}H^{\text{ci}}$: Calculated values, $\Delta_{\text{sub}}H^{\text{ex}}$: Experimental values.

明され得るようです。

さて気になるデカメチルメタロセンに関してですが、水素を無視してeffectiveにその効果を取り込もうとする以上メチル基の炭素と環の炭素を同じに扱っていいとは思えず、そうすると式(1)には6つの係数が現れます。現有データの数3より多くなってしまいますので係数の決定が出来ません。もっと他の物質についても昇華熱を測定するか、水素の位置を仮定し全てのメタロセン・デカメチルメタロセンをひとまとめにして係数を決めるかしきありません。取り敢えず原子間距離の和だけをとって値をにらんでみると、何となくメタロセンの時と同じような傾向が見られなくもないようですが、これ以上は勇み足でしょう。今後の課題です。

発表

清林哲, M. E. Minas da Piedade, 第35回熱測定討論会(東京), 1C1730 (1999).

Sublimation Enthalpies of Metallocenes Do the Metal Atoms Have Their Individualities?

Sublimation enthalpies of decamethylmetallocenes ($M(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)_2$, $M = \text{Fe, Ru, Os}$) were determined with using a Tian-Calvet microcalorimeter: $\Delta_{\text{sub}}H(T/K = 298)/\text{kJ mol}^{-1} = 96.15 \pm 0.59, 91.00 \pm 0.85, 95.02 \pm 0.30$, for $M = \text{Fe, Re, Os}$, respectively. We have optimized the Lennard-Jones type intermolecular potentials with considering the crystal structures and experimentally determined sublimation enthalpies of metallocenes from literatures. It is found that we can ignore the presence of metal atoms, so long as the intermolecular interactions are concerned. Parameter optimization for decamethylmetallocenes is now in progress.