

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月24日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21350077

研究課題名（和文）メタロセン系イオン液体の合成・電子物性・反応性

研究課題名（英文）Metallocenium Ionic Liquids: Preparation, Electronic Properties, and Chemical Reactivities

研究代表者

持田 智行 (MOCHIDA TOMOYUKI)

神戸大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：30280580

研究成果の概要（和文）：メタロセニウムカチオンを含む新しいイオン液体（メタロセン系イオン液体）を開発した。一連のサンドイッチ錯体、ハーフサンドイッチ錯体、アレーン錯体をイオン液体化し、その合成法を確立した。これらの液体物性、および固体状態での構造、動的挙動を検討し、分子形状と熱物性の相関を明らかにした。さらに、特徴ある電子物性や化学反応性を示す機能性イオン液体を開発した。

研究成果の概要（英文）：A series of metal-containing ionic liquids that are based on metallocenium cations were developed. The thermal properties, magnetic properties, and chemical reactivities of these ionic liquids were investigated.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2009年度 | 6,000,000 | 1,800,000 | 7,800,000 |
| 2010年度 | 4,100,000 | 1,230,000 | 5,330,000 |
| 2011年度 | 2,300,000 | 690,000 | 2,990,000 |
| 総計 | 12,400,000 | 3,720,000 | 16,120,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：イオン液体・フェロセン・メタロセン・相転移・磁性

1. 研究開始当初の背景

室温イオン液体は 100 °C 以下の融点を持つ塩であり、多彩な物性・機能性を示すことで注目されている。これまで多くのイオン液体が報告されているが、イミダゾリウム塩など比較的限られた系が基本骨格である。

申請者らは従来、フェロセン系電荷移動錯体の合成と固体物性に関する研究を行ってきたが、その過程で、ある種のフェロセン系錯体が比較的低融点であることに気付いた。このことを端緒とし、低融点フェロセニウム塩の探索的合成を開始した結果、適切なアニオンと組み合わせると、アルキルフェロセン

の塩が室温で液体化することを見いだした（科研費・挑戦萌芽研究 2007～8 年度の成果）。これらは新しい基本骨格をもつ斬新なイオン液体であり、かつメタロセン自身の電子的機能を内包する機能性液体とみなせる。そこで本課題を通じて、メタロセニウムカチオンを含むイオン液体（メタロセン系イオン液体）の幅広い物質開発と本格的な機能性開拓に取り組むこととした。

2. 研究の目的

本課題では、メタロセン系イオン液体の物質開発を目的としている。これらは遷移金属

を組み込んだ新しい機能性流体であり、遷移金属由来の機能性と、イオン液体由来の物性を兼ね備えている。本研究は、これらの液体および関連物質の基礎的な性質を解明し、さらに電子物性・化学反応性の開拓を意図するものである。

3. 研究の方法

(1) 物質開発

室温イオン液体であるアルキルフェロセンの Tf_2N 塩 ($Tf_2N = \text{bis}(\text{trifluoromethyl sulfonfyl})\text{amide}$) を基本物質として、フェロセン部の置換基、およびアニオン種を変換することにより、多様なフェロセン系イオン液体 (図 1a) を開発した。コバルトを中心金属とするイオン液体も合成した。さらに、アレーン系イオン液体、ハーフメタロセン系イオン液体を各種合成した (図 1 b, c)。この他、フェロセン系オニウム塩からなるイオン液体を合成した。関連物質として、種々のアニオンおよび有機アクセプターを組み合わせたフェロセン系錯体を合成した。

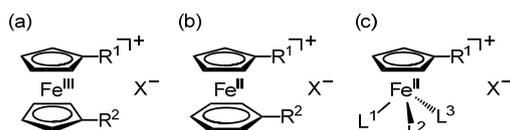


図 1. メタロセン系イオン液体の構造式 (X はフッ素系アニオン)

(2) 物性評価

得られたイオン液体について、熱物性、安定性、粘度、溶媒極性、相溶性など一連の基本物性の評価を行った。固体の物質系については、結晶構造解析および相転移挙動の評価を行った。いくつかの物質に対しては NMR 分光およびメスバウアー分光を適用し、液体・固体状態での微視的な状態評価を行った。

(3) 電子物性の検討

常磁性イオン液体であるフェロセン系イオン液体の磁気物性を、SQUID および ESR 測定によって精査した。固液変化に伴う磁場配向に着目し、応答性の磁場・熱履歴・試料形状依存性を検討した。

(4) 化学反応性の検討

ハーフメタロセン系イオン液体の化学反応性 (配位性気体の吸収挙動、および配位子交換反応) を検討した。

4. 研究成果

(1) メタロセン系イオン液体および関連物質の物質開発および物性評価

以下の 4 系統の物質開発を行い、広範なメタロセン系イオン液体を開発した。こうして各種のメタロセン系物質がイオン液体化で

きることを明らかにし、その一般性を大幅に拡張した。液体物性の評価に加え、固体状態における構造・物性の評価を行うことで、本物質系の低融点化の要因や、分子間相互作用に対する重要な知見を得ることができた。

① 各種フェロセン誘導体のイオン液体化および構造・物性相関の解明 (発表論文①⑧)

各種フェロセン誘導体、コバルトセン誘導体からなるイオン液体の合成手法を開発した。一連のイオン液体の熱物性を評価し、カチオン・アニオンの置換基に対する融点、ガラス転移温度、および粘度の依存性を明らかにした。こうして低融点化のための分子設計指針を確立した。また低温でガラス相・結晶相の両方を取りうるイオン液体について、 ^{57}Fe メスバウアー分光法によって鉄の微視的運動状態を評価した。

② 優れた耐酸素性を持つフェロセン系イオン液体の開発 (論文③⑥)

フェロセン系イオン液体の多くは酸素に対して極めて不安定であり、この点が解決すべき課題であった。ここではフェロセン骨格をオクタメチル化することにより、十分な耐酸素性を有し、各種物性評価に適したイオン液体を実現した。これらの物質の熱物性のアルキル鎖長依存性を検討し、アルキル鎖長がブチル基以上であれば室温付近で液体状態をとることを明らかにした。また、これらが結晶相で多数の相転移を示すことを明らかにした。

③ メタロセン骨格の拡張 (論文①)

カチオン骨格を単純なジシクロペンタジエニル系錯体から拡張し、アレーンメタロセニウム系カチオン (図 1 b) およびハーフメタロセン系カチオン (図 1 c) からなるイオン液体の開発を行った。このことによって、メタロセン系イオン液体の骨格が大幅に拡張された。フェロセン系イオン液体との熱物性の比較から、分子形状 (骨格の対称性) と融点の間の相関を見出した。

④ その他のフェロセン系錯体の合成と物性評価 (論文③⑤⑦ほか)

以下の物質系を合成し、その物理化学的特徴を明らかにした。

(i) フェロセンとイミダゾリウム骨格が連結したイオン液体を開発し、これらが酸化還元活性と光電子移動を示すことを明らかにした。結晶を与える塩の X 線構造解析を行うことによって、分子配列およびカチオン・アニオン間相互作用の特徴を解明した。

(ii) 有機アクセプターを用いたイオン液体合成の可能性を探るために、アルキルフェロセンの TCNE 塩を合成し、その熱物性を評価した。これらは高融点であり、融解状態では熱的に不安定であることが判明したが、原料の混合・加熱による簡便な錯体形成が可能であり、熱物性およびその組成依存性を明ら

かにすることができた。

(iii) フェロセン系イオン液体の低融点化の要因を探るため、類似のフェロセン系固体における分子運動状態の検討を行った。種々の無機アニオンまたは電子アクセプターをアルキルフェロセンと組み合わせた錯体を合成し、熱測定を行った結果、多くが結晶状態で相転移を持つことを明らかにした。いくつかの物質については、結晶構造解析および固体 NMR を用いた検討を行い、相転移に連動した分子運動の変化・結晶構造の変化を見出した。これらは、フェロセン系イオン液体に見られる熱物性と分子形状の相関を支持する結果となった。

以上のメタロセン系錯体に加え、分子量が同程度の種々のキレート型錯体がイオン液体を与えることを見出した。

(2) 特異な磁性イオン液体の実現

フェロセン系イオン液体は、カチオンが一軸磁気異方性を持つため、特徴ある磁性流体を与えることがわかった。オクタメチルフェロセン系イオン液体は空気中で安定であるため、電子物性評価に好適である。そこで、これらのうち相系列の単純なブチル誘導体について、詳細な磁気測定を行った。その結果、このイオン液体は通常の常磁性体であるが、0.5 T 程度以上の磁場中で冷却すると、固液変化に伴って磁化率のスイッチングが発現することが判明した (図 2)。この現象は室温付近で起き、ヒステリシスを伴う点が特徴であり、新しい磁気記録効果とみなすことができる。この現象は結晶の磁気異方性に由来し、結晶化の際に磁場配向が起こることに起因している。また、固体状態での磁化率 (すなわち磁場配向度) は磁場の強度によって良好に制御できる。

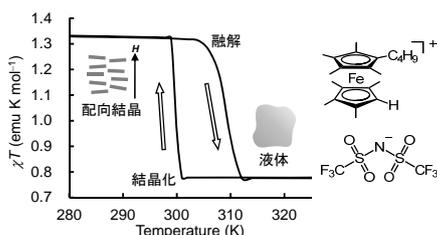


図 2. オクタメチルフェロセン系イオン液体の磁化率の温度依存性。結晶化に伴い、磁場配向に基づく磁化率変化を示す。

同様の磁場配向現象が、アルキルフェロセン系イオン液体においても観測されたが、応答性が悪いことが判明した。これは磁場配向性が液体の粘度に依存するためである。偏光顕微鏡観察、粉末 XRD によって配向状態を直接観察し、磁場配向を実証した。さらに低温での結晶構造解析、ESR 測定による磁場配向の定量的評価、および試料形状依存性の検討

を行うことで、磁場配向の機構を検証し、その発現条件を明らかにした。この現象は、磁気異方性を有するフェロセンと、室温イオン液体の組み合わせによって初めて実現したものであり、従来型の磁性流体・磁性イオン液体では発現しない現象である。

(3) 化学反応性を持つイオン液体の実現

化学反応を起こすメタロセン系イオン液体の実現を目的として、鉄カルボニル錯体をカチオンとするイオン液体を開発した。これらが無溶媒条件下で配位性ガス (アンモニア、アセトニトリル、ほか有機溶媒蒸気など) を吸収し、配位子交換を起こすことを見出した (図 3)。さらに、こうした化学変換による融点の変化を利用し、固体・液体の相転換が行えることを示した。熱分析によって、これらの配位子交換が、安定な錯体が形成される方向に進むことを明らかにした。このほかに、ルテニウム錯体をカチオンとするイオン液体が触媒として働きうることを見出した。

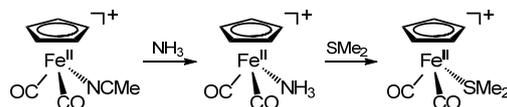


図 3. ハーフメタロセン系イオン液体における無溶媒配位子交換反応の例 (アニオンは省略)。

(4) 研究の意義および今後の展望

従来、イオン液体骨格はその多くがイミダゾリウムカチオンなどオニウム塩に限られていた。本研究では、金属を含む機能性分子であるメタロセンが、広範なイオン液体を与えることを示した。さらに、これらの物質系が電子物性・化学反応性の主体的な舞台となる新しい機能性液体であることを示した。これらは申請者らの継続的なメタロセン研究に根ざした成果であり、国内外に類似研究は見られない。本研究において、メタロセン系イオン液体の合成法が確立され、基礎的な物性が明らかとなったため、今後は応用をも視野に入れた幅広い研究展開が可能な段階となった。

本課題研究では、多様なメタロセン系物質のイオン液体化に成功し、開始当初の想定以上に進展した。電子物性に加え、化学反応性、気体吸収、触媒能など、今後につながる展開可能性を見出すことができた。また本課題では主にメタロセン錯体を研究対象としてきたが、その過程で、キレート型金属錯体がイオン液体を与えることを見出した。この点は今後の研究領域を大幅に拡張する成果である。展望として、これらの成果を基盤とし、メタロセン系錯体にとどまらず、広範な金属錯体をカチオン源とするイオン液体の物質

開発と機能性開拓を構想している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

- ① T. Inagaki, T. Mochida, “Reactive Half-metallocenium Ionic Liquids that Undergo Solventless Ligand Exchange”, *Chem. Eur. J.*, 査読有, **18**, 2012, 8070-8075.
- ② T. Inagaki, T. Mochida, M. Takahashi, C. Kanadani, T. Saito, D. Kuwahara, “Ionic Liquids of Cationic Sandwich Complexes”, *Chem. Eur. J.*, 査読有, **18**, 2012, 6795- 6804.
- ③ Y. Funasako, K. Abe, T. Mochida, “Thermal properties of alkyl octamethyl ferrocenium salts with TFSA and TCNE (TFSA = bis(trifluoromethylsulfonyl) amide; TCNE = tetracyanoethylene)”, *Thermochim. Acta*, 査読有, **532**, 78-82 (2012).
- ④ A. Chakraborty, T. Inagaki, M. Banno, T. Mochida, K. Tominaga, “Low-Frequency Spectra of Metallocenium Ionic Liquids Studied by Terahertz Time-Domain Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, **115**, 2011, 1313-1319.
- ⑤ T. Mochida, Y. Miura, F. Shimizu, “Assembled Structures and Cation-Anion Interactions in Crystals of Alkyl imidazolium and Alkyl triazolium Iodides with Ferrocenyl Substituents”, *Cryst. Growth Des.*, 査読有, **11**, 2011, 262-268.
- ⑥ Y. Funasako, T. Mochida, T. Inagaki, T. Sakurai, H. Ohta, K. Furukawa, T. Nakamura, “Magnetic Memory Based on Magnetic Alignment of a Paramagnetic Ionic Liquid near Room Temperature”, *Chem. Commun.*, 査読有, **47**, 2011, 4475-4477.
- ⑦ Y. Miura, F. Shimizu, T. Mochida, “Preparation, Properties, and Crystal Structures of Organometallic Ionic Liquids Comprising 1-Ferrocenyl-3-alkylimidazolium-Based Salts of Bis(trifluoromethane sulfonyl)amide and Hexafluorophosphate”, *Inorg. Chem.*, 査読有, **49**, 2010, 10032- 10040.
- ⑧ T. Inagaki, T. Mochida, “Metallocenium Ionic Liquids”, *Chem. Lett.*, 査読有, **39**, 2010, 572-573 .

[学会発表] (計 44 件)

- ① T. Mochida, “Metallocenium Ionic Liquids: From Magnetism to Chemical Reactions”, The 14th Asian Chemical Congress, Sep. 5-8, 2011, Bangkok (Thailand) (招待講演)
- ② Y. Funasako, T. Inagaki, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, K. Furukawa, T. Nakamura, “Magnetic Change Coupling with a Solid-Liquid Phase Transformation of Ferrocenium Salts”, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, Jul. 4-9, 2010, Kyoto, Japan
- ③ Y. Funasako, T. Inagaki, T. Mochida, “Ferrocenium Ionic Liquids: Phase Transitions and Physical Properties”, 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, Aug. 1-6, 2010, Tsukuba, Japan
- ④ T. Inagaki, T. Mochida, “Metallocenium Ionic Liquids: Preparations and Properties”, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Dec. 15-20, 2010, Honolulu, Hawaii (USA)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

- ①名称：新規金属錯体系イオン液体
発明者：持田智行、舟浴佑典
権利者：国立大学法人神戸大学
種類：特許
番号：特許出願 2011-203806
出願年月日：2011年7月16日
国内外の別：国内
- ②名称：メタロセン系イオン液体、およびその製造方法
発明者：持田智行、稲垣堯
権利者：国立大学法人神戸大学
種類：特許
番号：特許出願 2009-161175
出願年月日：2009年7月7日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

持田 智行 (MOCHIDA TOMOYUKI)
神戸大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：30280580

(2) 研究分担者

西尾 豊 (NISHIO YUTAKA)
東邦大学・理学部・教授

研究者番号：20172629
桑原 大介 (KUWAHARA DAISUKE)
電気通信大学・研究設備センター・准教授
研究者番号：50270468

(3) 連携研究者

林 昌彦 (HAYASHI MASAHIKO)
神戸大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：60192704
齊藤 敏明 (SAITO TOSHIAKI)
東邦大学・理学部・教授
研究者番号：80170512
金谷 親英 (KANADANI CHIKAHIDE)
東邦大学・理学部・博士研究員
研究者番号：70468718
高橋 正 (TAKAHASHI MASASHI)
東邦大学・理学部・教授
研究者番号：30171523