

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24350073

研究課題名(和文) 金属錯体からなるイオン液体の物質科学

研究課題名(英文) Preparation and Properties of Ionic Liquids from Metal Complexes

研究代表者

持田 智行 (Mochida, Tomoyuki)

神戸大学・理学研究科・教授

研究者番号：30280580

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：多彩な金属錯体をカチオンとする機能性イオン液体を開発し、その液体物性を評価した。キレート錯体を用いて、バイクロミズムなどの外場応答性や、スピントロニクスなどの磁気特性を示す多機能液体を実現した。これらの錯体を用いた溶媒・湿度応答性物質を構築した。有機金属錯体を用いて多様なイオン液体を開発し、物性および反応性を調べた。関連するメタロセニウム塩における結晶構造と熱物性の相関を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Functional metal-containing ionic liquids were synthesized from various cationic metal complexes. First, ionic liquids exhibiting vapochromic, magnetic, and other properties were developed from chelate complexes. Second, a series of ionic liquids were synthesized from metallocenium complexes, and their physical properties and chemical reactivities investigated. Correlations between the crystal structures and thermal properties of metallocenium salts were also investigated.

研究分野：物性化学

キーワード：イオン液体 金属錯体 メタロセン キレート錯体 磁気物性 結晶構造 熱的性質

1. 研究開始当初の背景

金属錯体は多彩な機能性を示す物質群であるが、通常きわめて高融点である。ところが私達は、フェロセンをはじめとする有機金属錯体を液化する物質設計手法を見出した。

この手法で生成する金属錯体系イオン液体は、イオン液体としての特性（流動性、不揮発性、リサイクル性、各種溶媒機能）と、金属イオン由来の機能性（多彩な電子物性、機能性、反応性、触媒活性）を併せ持つ革新材料となる。私達はそれまでの研究で、メタロセン系イオン液体の物質開拓を行い、その基礎的性質を明らかにしてきた（科研費基盤研究(B)2009-2011「メタロセン系イオン液体の合成・電子物性・反応性」）。本課題では、これらの成果を基盤として、各種のサンドイッチ型錯体を用いた機能性液体の開拓を行うと同時に、キレート錯体を含む多彩な金属錯体の液化に取り組むこととした。

2. 研究の目的

本研究では、各種のキレート錯体およびサンドイッチ型錯体のイオン液体化を試み、その物性評価を行う。物性および反応性の両面から物質開発・機能開拓を推進し、①電子機能性液体、②環境応答性液体、③反応性液体を実現する。従来の機能性材料（酸化物、錯体など）は多くが固体であるが、本研究は「金属を含む機能性液体」という新たな物質化学領域を拓くことを目的としている。

3. 研究の方法

各種のカチオン性キレート錯体およびサンドイッチ型錯体に対し、フッ素系アニオンを組み合わせたイオン液体を合成した。フッ素アニオンとしては、 Tf_2N^- (= bis(trifluoromethanesulfonyl)amide) 等を用いた。生成したイオン液体について、熱物性、熱安定性、粘度、溶媒極性など一連の物性評価を行った。常磁性物質については吸収スペクトルおよび磁気物性の温度依存性を評価した。イオン液体の種類に応じ、各種の外場応答性を評価した。

あわせて、関連する固体物質を合成し、それらの熱物性評価および結晶構造解析を行った。このほか、カチオン性キレート錯体をナフィオン膜あるいは粘土鉱物に取り込ませた物質を開発し、その応答性を評価した。

4. 研究成果

(1) キレート錯体系イオン液体の合成と物性評価

各種のキレート錯体をイオン液体化し、外場応答性、磁気物性、触媒能などを示す機能性液体を合成した。こうして各種のキレート物質が液化できることを明らかにし、その一般性を拡張した。関連研究として、キレート錯体を取り込ませた外場応答物質の開発と評価を行った。

① ベイポクロミックイオン液体の開発 (論文⑩ほか)

カチオン性ソルバトクロミック錯体をイオン液体化することにより、溶媒蒸気に応答して色変化を起こす液体を実現した (図1)。

これらの液体を各種溶媒蒸気下に置くと、蒸気の種類（ドナー数）に応じて色が変化する性質（ベイポクロミズム）を示した。銅を含む液体は暗紫色だが、溶媒分子を吸着し、数分で青紫色～緑色に変化する。ニッケルを含む液体は赤色であり、ドナー数の大きい溶媒の雰囲気下では緑色に変化する。色変化はいずれも可逆であり、溶媒蒸気下から取り出すと元の色に戻る。溶媒以外に、アンモニアガスにも応答する。こうした色変化は、有機溶媒やガスの分子が金属イオンに配位し、配位構造が平面四配位から八面体六配位に変化するために起こる (図1右)。

また、これらの液体は、磁性を可逆に調節できる磁性流体となる。ニッケルを含む液体は非磁性液体であるが、溶媒蒸気やガスを吸収すると磁性流体に変化する。蒸気吸収によって融点や粘度も変化する。さらに、これらのイオン液体にゲル化剤を加える方法で、溶媒蒸気で変色するフィルムを合成した。

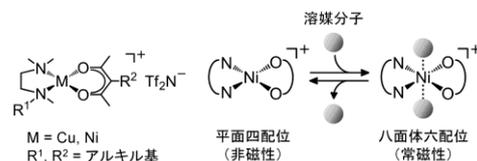


図1. 溶媒蒸気で色変化・磁性変化を起こすイオン液体の構造式 (左) および変色の原理 (右)

② スピנקロスオーバーイオン液体の開発 (論文⑥ほか)

アカセン配位子を有するカチオン性Fe(III)スピנקローバー錯体をイオン液体化することにより、スピנקロスオーバーを起こすイオン液体を実現した (図2)。この液体では、温度低下とともに室温付近で急激に磁気モーメントが減少する。この変化は、冷却に伴って高スピンから低スピン状態へのスピנקロスオーバーが起こるために生じる。同時に色変化も起こる。

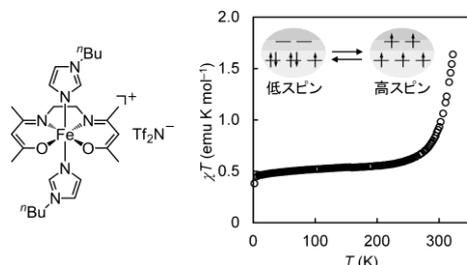


図2. スピנקロスオーバーを起こすイオン液体の構造式 (左) および磁化率の温度変化 (右)

比較のために、アニオンのみが異なる結晶性固体を合成した。この固体もイオン液体と同様の緩やかなスピン転移を起こし、スピン状態の変化を結晶構造解析からも立証した。このイオン液体は空気・熱に対して不安定であったが、Fe(III)のかわりにCo(III)を含む錯体を用いて安定な液体を合成し、その液体物性を明らかにした。

③ 各種キレート錯体のイオン液体化の試み (論文①⑫ほか)

キレート錯体系イオン液体の物質系を拡張するために、種々の機能性錯体をイオン液体化する試みを行った。以下の系は多くの塩が高融点であったが、構造解析を通じて原因を考察した。

錯体触媒であるビスオキサゾリン系キレート型金錯体をカチオンとするイオン液体を合成した。この錯体は2個の不斉炭素を持ち、アキラル錯体はキラル錯体より高融点であった。この結晶の構造解析を行い、錯体が非平面構造を取り、強いイオン対が形成されていることを見出した。このほか、シッフ塩基系イオン液体の拡張を目的として、サレン錯体の熱物性に対する置換基効果とアニオンの効果を検討した。その結果、サレン錯体は平面性が高いために高融点となることが判明した。さらに、環状キレート錯体をカチオンとするイオン液体を実現する目的で、各種の置換基を導入したサイクラム錯体を合成した。この系では分子間水素結合の形成が高融点化の原因であることを明らかにした。

④ 外場応答性物質の開発 (論文②⑤⑨ほか)

上述したカチオン性ソルバトクロミック錯体をナフィオン膜に取り込ませる方法によって、色変化によって溶媒が検知できるフィルムを実現した。このフィルムは溶媒への浸漬によって、溶媒のドナー数に応じた色変化を起こした。さらに、この膜にアルコール等を取り込ませることにより、サーモクロミズムを示すフィルムを実現した。置換基の調節により、変色特性の制御が可能であった。

これらのキレート錯体を、粘土鉱物の一種であるスメクタイトに取り込ませた物質を合成した。これらは湿度に応じて色変化を起こす環境検知材料となった。湿度・溶媒応答と分子形状の相関について検討を加え、粘土表面と錯体の相互作用が応答特性に影響を与えることを明らかにした。

(2) サンドイッチ錯体系イオン液体の合成と物性評価

① サンドイッチ錯体系透明イオン液体の開発および置換基効果の検討 (論文④ほか)

ルテニウム系サンドイッチ錯体をカチオンとする一連のイオン液体を開発した。メタ

ロセン系イオン液体は多くが強く着色し、光や酸素に対して不安定だが、この系で初めて安定な無色液体を実現した。こうした利点を生かし、種々の置換基を導入した一連のイオン液体を合成し、それらの熱的性質・安定性・粘度・屈折率・溶媒極性を評価した。本研究によって、サンドイッチ型錯体の液体物性に対する置換基効果をはじめて系統的に明らかにすることができた。

② 各種フェロセン系イオン液体の開発 (論文③⑦ほか)

メタロセン系イオン液体における熱物性と分子形状の相関を明らかにする目的で、各種のフェロセン、ハーフメタロセン誘導体を用いたイオン液体を合成した。さらに、フッ素系以外のアニオンを有するイオン液体の開発を目的として、スルホン酸誘導体やAOTを対アニオンとするイオン液体を合成した。

③ サンドイッチ型錯体の生成反応に関する検討 (論文⑩)

イオン液体骨格の構造転換の実現を目的として、サンドイッチ型ルテニウム錯体の化学反応性と物性について検討した。キレート配位性の置換基を持つアレーン配位子をシクロペンタジエニルルテニウム錯体と反応させると、サンドイッチ型錯体(イオン液体)とキレート錯体(イオン性固体)が競争的に生じることを見出し、その生成条件を明らかにした。さらに、これらが光・熱によって相互転換できることを示した。

④ メタロセン系イオン結晶の構造と熱物性の相関の解明 (論文⑧ほか)

メタロセン錯体系イオン液体の基礎研究として、一連のフッ素系アニオンを有するコバルトセニウム塩の相系列、結晶構造、分子運動性を検討した。これらの物質系では、アニオンのフロロアルキル鎖長に依存して顕著な偶規則が発現することを見出した。鎖が奇数の場合はカチオンとアニオンが分離積層、偶数の場合は交互積層した結晶構造が形成されていた(図3)。前者では高温で柔粘性結晶相が発現した。その他、一連のフェロセニウム塩の相系列、結晶構造、分子運動、および磁性を検討した。

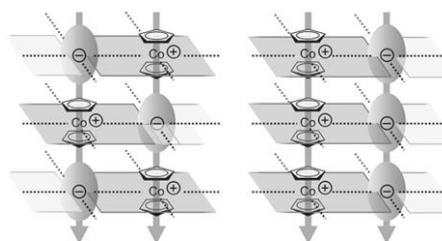


図3. $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_2]$ の積層構造の模式図. 左: 交互積層 ($n = 0, 2, 4$), 右: 分離積層 ($n = 1, 3$)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 21 件)

- ① Y. Miura, T. Mochida, S. Motodate, K. Kato, Synthesis and thermal properties of salts comprising cationic bis(oxazoline)-Au^{III} complexes and fluorinated anions, *Polyhedron*, 査読有, **113**, 2016, 1–4
DOI: 10.1016/j.poly.2016.04.012
- ② H. Hosokawa, T. Mochida, Colorimetric Humidity and Solvent Recognition Based on a Cation-Exchange Clay Mineral Incorporating Nickel(II)-Chelate Complexes, *Langmuir*, 査読有, **31**, 2015, 13048–13053
DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b03709
- ③ T. Inagaki, K. Abe, K. Takahashi, T. Mochida, Organometallic Ionic Liquids from Half-Sandwich Ru(II) Complexes with Various Chelating Ligands, *Inorg. Chim. Acta*, 査読有, **438**, 2015, 112–117
DOI: 10.1016/j.ica.2015.09.009
- ④ A. Komurasaki, Y. Funasako, T. Mochida, Colorless Organometallic Ionic Liquids from Cationic Ruthenium Sandwich Complexes: Thermal Properties, Liquid Properties, and Crystal Structures of [Ru(η^5 -C₅H₅)(η^6 -C₆H₅R)][X] (X = N(SO₂CF₃)₂, N(SO₂F)₂, PF₆), *Dalton. Trans.*, 査読有, **44**, 2015, 7595–7605
DOI: 10.1039/C5DT00723B
- ⑤ H. Hosokawa, Y. Funasako, T. Mochida, Colorimetric Solvent Indicators Based on Nafion Membrane Incorporating Nickel(II)-Chelate Complexes, *Chem. Eur. J.*, 査読有, **20**, 2014, 15014–15020
DOI: 10.1002/chem.201403996
- ⑥ M. Okuhata, Y. Funasako, K. Takahashi, T. Mochida, A spin-crossover ionic liquid from the cationic iron(III) Schiff base complex, *Chem. Commun.*, 査読有, **49**, 2013, 7662–7664
DOI: 10.1039/C3CC44199G
- ⑦ Y. Funasako, T. Inagaki, T. Mochida, T. Sakurai, H. Ohta, K. Furukawa, T. Nakamura, Organometallic ionic liquids from alkylocta methylferrocenium cations: thermal properties, crystal structures, and magnetic properties, *Dalton Trans.* 査読有, **42**, 2013, 8317–8327
DOI: 10.1039/C3DT00084B
- ⑧ T. Mochida, Y. Funasako, T. Inagaki, M.-J. Li, K. Asahara, D. Kuwahara, Crystal Structures and Phase-Transition Dynamics of Cobaltocenium Salts with Bis(perfluoro alkylsulfonyl)amide Anions: Remarkable Odd-Even Effect of the Fluorocarbon Chains in the Anion, *Chem. Eur. J.* 査読有, **19**, 2013, 6257–6264
DOI: 10.1002/chem.201300186
- ⑨ Y. Funasako, T. Mochida, Thermochromic and solvatochromic Nafion films

incorporating cationic metal-chelate complexes, *Chem. Commun.* 査読有, **49**, 2013, 4688–4690
DOI: 10.1039/C3CC41399C

- ⑩ S. Mori, T. Mochida, Preparation and properties of cyclopentadienyl ruthenocenium complexes with 1,2-disubstituted benzene ligands: Competition between chelate coordination and sandwich coordination, *Organometallics*, 査読有, **32**, 2013, 283–288
DOI: 10.1021/om301073z
- ⑪ Y. Funasako, T. Mochida, K. Takahashi, T. Sakurai, H. Ohta, Vapochromic Ionic Liquids from Metal-Chelate Complexes Exhibiting Reversible Changes in Color, Thermal and Magnetic Properties, *Chem. Eur. J.*, 査読有, **18**, 2012, 11929–11936
DOI: 10.1002/chem.201201778
- ⑫ M. Okuhata, T. Mochida, Thermal properties and crystal structures of manganese(III)-salen complexes with the Tf₂N anion [Tf₂N = bis(trifluoromethanesulfonyl)amide], *Polyhedron*, 査読有, **43**, 2012, 153–158
DOI: 10.1016/j.poly.2012.06.004
- ⑬ 持田 智行, ユニークな機能を持つ有機金属系イオン液体の開発, 日本結晶学会誌, 査読有, **258**, 2016, 2–6
DOI: 10.5940/jcrsj.58.2
[学会発表] (計 50 件)

- ① T. Mochida, S. Hamada, Organometallic Ionic Liquids from Mononuclear and Dinuclear Sandwich Complexes, COIL-6, 2015.06.16–20, Jeju (Korea)

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

高橋 一志 (TAKAHASHI Kazuyuki)
神戸大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 60342953
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

高橋 正 (TAKAHASHI Masashi)
東邦大学・理学部・教授
研究者番号: 30171523
藤森 裕基 (FUJIMORI Hiroki)
日本大学・文理学部・教授
研究者番号: 80297762
加藤 恵介 (KATO Keisuke)
東邦大学・薬学部・教授
研究者番号: 80276609
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