Kobe University Repository : Kernel

PDF issue: 2026-11-29

フェロセン系電荷移動塩の合成と物性：分子結晶からイオン液体まで

持田, 智行

(Citation)
溶融塩および高温化学,52(1):29-34

(Issue Date)
2009

(Resource Type)
journal article

(Version)
Accepted Manuscript

(URL)
https://hdl.handle.net/20.500.14094/90001786

KOBE UNIVERSITY

フェロセン系電荷移動塩の合成と物性：分子結晶からイオン液体まで

神戸大学大学院理学研究科化学専攻
持田　智行

Structures and Properties of Ferrocene-Based Charge-Transfer Salts: From Molecular Crystals to Ionic Liquids

Tomoyuki MOCHIDA
Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kobe University

Corresponding author: T. Mochida, e-mail: tmochida@platinum.kobe-u.ac.jp

Abstract
Preparation and properties of a series of charge-transfer salts from alkylferrocenium cations and functional anions ($Ni(mnt)_2$, F_4TCNQ, and TFSI) are described. $Ni(mnt)_2$ salts were paramagnetic ionic crystals, which involve hexagonal columnar arrangements of the cations and anions. F_4TCNQ salts formed the same type of supramolecular structures. TFSI salts were ionic liquids, which were paramagnetic.

1.　緒言

1.　はじめに

電荷移動錯体とは、一般にドナー（D）とアクセプター（A）の 2 種類の分子から構成され、総じて電荷移動塩とも称される。それらの結晶は、超電導をはじめとする電子物性に加え、多彩な相転移物性の舞台としても価値の大きい物質群であり、本邦においても先導的な研究展開がなされてきた[1]。私達はこうした背景を念頭に置きつつ、有機金属化合物からなる電荷移動塩の物質開発を進めてきた。

本稿では、代表的な有機金属化合物であるフェロセンをドナーとする一連の電荷移動塩を題材とし、固体（イオン結晶）から液体（イオン液体）への横断的な合成・物性研究を俯瞰する。私達の問題意識は、分子運動やスピン・電子のダイナミックスに基づいた、特徴ある物性の発現にある[2]。ここでの第一の興味は、球形に近いフェロセンから組みあがる超分子構造と、その動的挙動である。第二の興味は、磁性と分子運動から派生する動的電子物性である。固体の動的自由度を高めることは、結晶格子を融解させること、つまりイオン液体への展開につながる。電荷移動塩を液体化すれば、新しい機能性液体となり得る。こうした方針を基に、電荷移動塩を用いた横断的な物質開発を進めている。

1. 2.　フェロセン系分子の特徴

炭素－金属間結合を持つ分子は有機金属化合物と呼ばれ、フェロセン[$Fe(C_5H_5)_2$]はその代表例である[3]。この分子は 20 世紀半ばに合成されたが、なかば偶然の産物であり、その発見は有機金属化学の発展の契機となった（1973 年ノーベル化学賞）。フェロセンは安定で化学修飾性に富むことから、種々の誘導体が開発されてきた。それらは酸化還元標準、錯体、高分子、触媒、配位子などの基礎化学的用途に始まり、船舶燃料の助燃剤など、意外なところにも利用されている。

固体物性の観点からみた、フェロセンの特徴を以下に示す。第一の特徴は、良好な電子ドナーであり、酸化還元活性を示す点である。フェロセンは中性状態では非磁性だが、酸化すると+1 価のフェロセニウムカチオンとなり、スピン（$s = 1/2$）を持つようになる。この状態の磁化率は 0.375 emu K mol^{-1}（χT 値）となるが、置換基（すなわち分子の対称性）によっては軌道角運動量の寄与が加わり、0.7 emu K mol^{-1} 程度となる。フェロセン類を用いた電荷移動塩は、Miller らによって 80 年代に精力的に開発が進められた物質群であり、低温で種々の磁性を示す。例えば初の分子強磁性体として知られる $[(C_5Me_5)_2Fe]^+[TCNE]^-$は、カチオンとアニオンが交互に積層した構造（$\cdots D^+A^-D^+A^-D^+A^-\cdots$）を持ち、$T_c = 4.8$ K の強磁性体である[4]。以来フェロセンを用いた物質開発が盛んに行われ、基礎科学的な観点から興味が持たれてきた。また第二の特徴は、その立体的な分子形状である。結晶構造や分子間相互作用にもこの特徴が反映されるほか、分子運動を伴う相転移や、柔粘性結晶への相転移を起こしやすい[5]。これはフェロセン系錯体に特徴的な動力学的性質である。フェロセン錯体を用いた超分子結晶の構築も、近年精力的に行われてきた[6,7]。

本稿では、種々のアルキルフェロセンと機能性アニオンの組み合わせからなる、一連の電荷移動塩について紹介する (Fig. 1)。アルキルフェロセンを用いた理由は、置換基の運動自由度、分子の非対称化、および体積・形状の系統的変化が及ぼす効果を見るためである。前半では、平面アクセプターである $Ni(mnt)_2$ および TCNQ 類をアニオンとする「イオン結晶」を取り上げる[8]。ここでは構成イオンが織りなす結晶構造を中心に議論する。後半では、フッ素系アニオンの一種である TFSI アニオンを用いて得られた「イオン液体」を取り上げる。これは、フェロセン系物質を液体化学の素材へと展開する新しい試みである。

2.　フェロセン系イオン結晶の構造と物性

$Ni(mnt)_2$ および F_4TCNQ は、電荷移動塩の合成に多用されてきた代表的なアクセプターである。これらを含むフェロセン系錯体の例は幾つか存在するが、純粋なフェロセニウムカチオンを含む例は比較的少数である。ここで合成したアルキルフェロセニウム塩は、すべて共通した構造を持ち、特徴的なヘキサゴナル型のイオン配列から構成されていた。この傾向は、多くのフェロセニウム塩が交互積層型構造を取りやすいこととは対照的である。

2. 1.　$Ni(mnt)_2$ 塩の構造

$M(mnt)_2$ 類は特徴あるジチオレン系アニオンであり、結晶中では低次元的な分子配列を与えやすい。また、モノアニオ

ン状態の$[Ni(mnt)_2]^-$は$s = 1/2$のスピンを持ち、強磁性やスピン転移を発現する。私達も以前、別の系できわめて高い温度（$T_C = 133$ K）でスピンパイエルス転移を示すNi(mnt)$_2$塩を見出している[9]。

アルキルフェロセンのNi(mnt)$_2$塩は、[ジブロモフェロセン]$^+$[Ni(mnt)$_2$]$^-$塩とアルキルフェロセンの反応で得られた。*n*-ブチルフェロセン錯体（**1**）、*t*-ブチルフェロセン錯体（**2**）、ジエチルフェロセン錯体（**3**）、ジイソプロピルフェロセン錯体（**4**）は、いずれもD^+A^-型の組成・原子価を持つ。これらは、アクセプターが積層してカラム構造を形成し、その周りを6個のドナーカラムが取り囲んだ超分子的な結晶構造をとっていた。Fig. 2aにこの構造の模式図を示す。また、Fig. 3に錯体**1**、**3**の結晶構造（積層軸投影）を示した。局所的な分子配列は錯体ごとに異なるにもかかわらず、全体的にはほぼ同様の集積構造が形成されている。なお、フェロセンの鉄を取り囲むようにアクセプターのCN基が配置しており、Fe...CN間の静電的相互作用も結晶構築に働いている。

こうした特徴的な集合構造の形成は、（i）Ni(mnt)$_2$アニオンがカラム状の積層構造を取りやすいこと、（ii）フェロセン誘導体が球形に近く、非特異的配列を取りやすいこと、（iii）用いたフェロセン誘導体の体積（224～260 Å^3）とNi(mnt)$_2$の二量体の体積（231 Å^3）がほぼ同程度であり、（iv）それらの積層間隔が同程度（3.6～3.8 Å）であること、さらに、（v）ヘキサゴナル配列で静電相互作用が最大化されること、が理由と考えられる。Fig. 2bに示したように、アルキルフェロセンはそれぞれの錯体において、Ni(mnt)$_2$の積層と同方向に、Face-to-face、Edge-to-edge、もしくはその中間の配列様式で積み重なっている。錯体**2**－**4**ではドナー分子間にπ－π相互作用は存在しないが、錯体**1**では、ドナー分子が短いπ－π接触（Cp－Cp接触）を通して二量体を形成していた（Fig. 3a、点線）。この接触距離（3.28 Å）はvdW距離の和（3.4－3.6 Å）よりかなり短く、既知のメタロセン錯体中で最短の距離である。次節で述べるように、この分子間Cp－Cp接触は磁気的相互作用にも反映される。

2. 2. Ni(mnt)$_2$塩の物性

これらの錯体はカチオン側が磁性を担う常磁性体であり、いずれも室温磁化率は0.7 emu K mol^{-1}程度であった。アニオン側はカラム内で二量化し、非磁性となっている。錯体**2**－**4**は低温まで単純な常磁性であったが、錯体**1**では磁化率が4 K以下で急減し、小さいが有意な反強磁性相互作用が認められた。これは上述の分子間Cp－Cp接触を通じたものである。熱測定の結果、低温域で対応する過剰熱容量が観測され、その磁場依存性の解析から、二量体内の反強磁性相互作用が$2J/k_B = -5$ Kと決定された。軌道角運動量などの要因で、フェロセン間の相互作用は磁気測定のみでは評価しにくく、フェロセニウムカチオン間にどの程度の磁気的相互作用が働きうるかは知られていなかった。ここではそれが直接に観測されたことになるが、結局、このように強く二量化していても相互作用は小さいことがわかった。これは通常の開殻π分子とは対照的である。

熱測定を行った結果、錯体**1**－**3**はいずれも室温以上で相転移を示すことがわかった（$T_C = 91$℃（**1**）、89℃（**2**）、77℃（**3**））。いずれも$\Delta S = 12-15$ J K^{-1} mol^{-1}のエントロピー変化を伴う一次相転移であり、これらに共通して観測される点は示唆的である。錯体**3**のDSC曲線をFig. 4に示す。昇温側では80℃付近、降温側では60℃付近に、複数のピークからなる相転移が現れている。相転移前後で構造解析を行った結果、格子変化は比較的小さかったが、アルキル基の熱振動球が顕著に増大していたことから、置換基の運動が関与している転移と考えられる。なおFig. 4では、より高温に融解のピークが観測されている（$T_m = 125$℃）。電荷移動錯体の多くは融解以前に分解もしくは反応を起こすが、この錯体は予想外に低い融点を持ち、しかも融解、凝固がほぼ可逆であった。これは構成分子が安定な金属錯体のためである。低融点の有機電荷移動錯体は電解コンデンサー材料として実用化されたが[10]、その意味でもこの周辺は興味深い。一方、錯体**4**はより高融点（$T_m = 168$℃）であり、融解後に分解した。また錯体**1**、**2**は180℃までの範囲では融解を示さなかった。

2. 3. F_4TCNQ塩の構造

TCNQ誘導体は、最も代表的な有機アクセプターである。置換基によって電子親和力が変化し、例えばF_4TCNQは電子親和力が大きく、–1価のアニオンとなりやすいが、F_2TCNQやTCNQはより電子親和力が弱く、錯体中では中途半端な電荷状態を取り得る。

アルキルフェロセンのF_4TCNQ塩は、両者の混合溶液を用いた再結晶により得られた。ジメチルフェロセン錯体（**5**）、ジエチルフェロセン錯体（**6**）、*t*-ブチルフェロセン錯体（**7**）、*t*-ペンチルフェロセン錯体（**8**）は、いずれもNi(mnt)$_2$塩と同じD^+A^-型の組成・原子価を持ち、同様のヘキサゴナル状の超分子構造を形成していた。このことは、こうした特徴的な集合構造がドナー、アクセプターの形状・体積の相互関係に由来していることを支持している。いずれの錯体でも、カチオンはF_4TCNQの積層と平行に、Face-to-face型で等間隔に積層していた。Fig. 5に錯体**6**、**7**の結晶構造（積層軸投影）を示す。同じ置換基を持つフェロセン（ジエチル体、*t*-ブチル体）に対しては、F_4TCNQはNi(mnt)$_2$と同形の構造を与えた。

通常F_4TCNQは、分子間S...S相互作用を持ち得るNi(mnt)$_2$とは異質な錯体を与える。しかし両者は同じシアノ系アクセプターであり、–1価の状態が安定で、分子体積も同程度である（二量体の体積はそれぞれ224 Å^3、231 Å^3）。こうした要因で、同種の構造が生成したと考えられる。

なお、アルキルフェロセンをF_2TCNQあるいはTCNQと組み合わせた場合には、$D^+A_2^-$型の組成・原子価を持つ塩が生成した。これらのアクセプターは電子親和力が弱いため、2分子の対で–1価となる。そのため、F_4TCNQ塩と似た分離積層構造からなるが、全体構造は異なっていた。このように、組成・構造はアクセプター性に依存している。

2. 4. F_4TCNQ塩の物性

F_4TCNQ塩の室温磁化率は0.7 emu K mol^{-1}程度であり、Ni(mnt)$_2$塩とほぼ同じである。これはカチオン側の磁性であり、低温まで常磁性である。アニオン側は一分子あたり1個のスピンをもつが、二量化して反磁性となっている。なおF_2TCNQ塩、TCNQ塩の磁化率は1.0 emu K mol^{-1}程度であり、ドナー、アクセプター両方の寄与からなる。これはアクセプターが

2 分子で 1 個のスピンを持つため、その間の反強磁性相互作用が小さいことによる。

F_4TCNQ 塩でも、カチオン間には分子間 Cp－Cp 接触を通じた弱い反強磁性相互作用が働いていた。錯体 **5**－**7** における分子間 Cp－Cp 距離はそれぞれ 3.442 Å、3.506 Å、3.74 Å であった。Bonner–Fisher モデルで解析した結果、それぞれの錯体における反強磁性相互作用（J/k_B）は –2.6 K、–1.2 K、–0.8 K と見積もられ、Cp－Cp 距離の短縮に伴い絶対値の増加が認められた。

なお $Ni(mnt)_2$ 塩とは異なり、これらの塩では分解点以下で相転移や融解は見られなかった。

3. フェロセン系イオン液体の合成と物性

前項で、フェロセニウム・$Ni(mnt)_2$ 塩において、一次相転移や予想外な低融点が見つかったことを述べた。このことが直接の契機となり、私達はより積極的に格子を融解させること、すなわち低融点物質の開発に取り組むこととした。すなわち、同じアルキルフェロセンに対し、融点を下げる効果を持つ TFSI アニオンを組み合わせることにより、一連のイオン液体を開発した [11]。これらは新しい基本骨格からなるイオン液体であり、電荷移動塩としての物性的特徴、遷移金属由来の電子物性を併せ持つ、新しい機能性液体である。

3. 1. 分子設計

イオン液体は通常 100℃以下の融点を持つ塩であり、多様な物性・機能性を示すことで注目されている。不揮発性、不燃性（非引火性）、高イオン導伝性を併せ持ち、基礎、応用の両面から研究されてきた [12]。イオン液体を与える物質系のほとんどが、イミダゾリウム塩に代表されるオニウム塩である。

イオン液体の設計は、イオン結晶の低融点化、すなわち結晶相の自由エネルギーを上げる問題に帰する。結晶相のエントロピーを上げるには、結晶中でも運動自由度の大きい分子を用いること、エンタルピーを下げるには、局所的静電相互作用の小さい（電荷分散が大きい）分子を用いることが好ましいはずである。フェロセン系分子は、上述のように結晶中でも分子運動を起こしやすいうえ、かさ高く、電荷が非局在化している。しかもアルキルフェロセン自体が概して低融点であり、液晶相を与えるフェロセン誘導体も開発されている。こうした特徴から考えて、アルキルフェロセニウム塩は低融点化できる可能性が高いと考えた。結晶格子の融解を助けるため、分子間力の小さいフッ素系アニオンと組み合わせた。なかでも TFSI は、イオン液体に多用されているアニオンである。

3. 2. TFSI 塩の熱物性

アルキルフェロセンの TFSI 塩は、対応するフェロセン誘導体と銀塩の無溶媒反応により合成した。メチルフェロセン、ジメチルフェロセンの塩は融点が 100℃以上だったが、それ以上炭素鎖を伸長した場合、多くがイオン液体となった。生成した液体は濃青色であり、ヘキサンなどの非極性溶媒や水とは相溶しないが、極性有機溶媒とは良好な相溶性を示した。

これらの物質の示差走査熱分析（DSC）を行い、融点（T_m）およびガラス転移温度（T_g）を決定した。結果の一部を Table 1 に示す。ここではイミダゾリウム塩と同様、アルキル鎖の伸長に伴って低融点化する傾向が見られた。なお一置換体より二置換体のほうが幾分低融点であり、分枝アルキル体は直鎖アルキル体より高融点であった。また、液相から温度を下げた場合、(i) 結晶化を起こすもの（例：エチル体（**9**）、ジエチル体（**10**））、(ii) ガラス化を起こすもの（例：*n*-ブチル体（**11**））、および (iii) 温度変化速度や熱履歴によってガラス化・結晶化の両方を起こしうるもの（例：ジ-*n*-ブチル体（**12**））、の三種が存在した。

また、フェロセン自身の TFSI 塩は高融点であるが、ヨードフェロセンの TFSI 塩は室温イオン液体となった（T_m = 33.1℃）。このように単純な置換基の導入で液体化することは、フェロセン骨格が本質的にイオン液体を与えやすいことを示している。

3. 3. TFSI 塩の粘度

これらの液体の粘度を測定した結果、相変化との間に対応関係が認められた。25℃における粘度は、それぞれ 26.6 mPa s（**9**）、45.0 mPa s（**10**）、112.3 mPa s（**11**）、94.3 mPa s（**12**）であった。すなわち、冷却で結晶化を起こすエチル系物質（**9**、**10**）は低粘度であり、ガラス化を起こすブチル系物質（**11**、**12**）は高粘度である。置換基と粘度の相関を見ると、アルキル鎖が伸長すると粘度は顕著に増加したが、1 置換体と 2 置換体の差は比較的小さかった。イミダゾリウム系イオン液体と比較すると、分子量は数倍増加しているが、エチル体（**1**）の粘度は同程度である。

粘度の温度依存性を測定した結果、アレニウス則に良く従う挙動を示した。エチル系物質の活性化エネルギーは小さく（**9**: 29.2 kJ mol^{-1}、**10**: 28.9 kJ mol^{-1}）、低温でも比較的低粘度であった。一方、ブチル系物質では活性化エネルギーも大きく（**11**: 36.8 kJ mol^{-1}、**12**: 38.8 kJ mol^{-1}）、低温では顕著に粘度が増加した。

3. 2. TFSI 塩の磁性

フェロセン系イオン液体は、フェロセニウムカチオンがスピンを担う、特徴ある磁性流体となる。磁性イオン液体としては、アルキルイミダゾリウム・$FeCl_4$ 塩が良く知られている [13]。私達の系の特色の一つは、フェロセニウムカチオンの磁気異方性である。すなわち、分子に対する磁場の方向によって、磁化率が変化する性質である。

合成したフェロセン系イオン液体について、磁化率の温度、磁場依存性を調べた。液体状態における磁化率の値はいずれも 0.7–0.8 emu K mol^{-1} 程度であった。これは本稿前半で述べたフェロセン系イオン結晶と同程度の値で、通常のフェロセニウム塩の典型的な値（無配向状態の磁化率）である。固液転移に伴う磁化率変化は弱磁場下では小さかったが、条件によっては、相変化に伴って顕著な磁化率変化を示すことがわかった。本稿では詳細は省くが、これは結晶化の際の配向に応じた磁化率変化であり、鉄スピンの磁気異方性に基づいた現象である。

4. 結言

フェロセンは、磁性、酸化還元活性を備え、特徴ある立体的形状を持った分子である。本稿では、アルキルフェロセンと代表的なアニオンを組み合わせた電荷移動塩の特徴について述べた。これらはイオン結晶からイオン液体にわたる広範な素材を与える。フェロセン系イオン液体の研究は端緒についたばかりであるが、これらはイオン液体としての通常の性質に加え、特色ある機能性を持っている。とくに酸化還元活性および鉄スピンの磁気異方性に基づいた磁気機能性は本系の特徴であり、新しい用途に結びつくと期待される。

本研究の一部は、東邦大学理学部ハイテクリサーチセンターの支援による。登場する物質のうち、$Ni(mnt)_2$ 塩は小井沼武夫氏、TCNQ 塩は赤坂隆拓氏、TFSI 塩は稲垣堯氏によって合成された。熱測定については西尾豊教授、梶田晃示教授（東邦大理）、磁気測定については森初果准教授（東大物性研）、金谷親英博士、齊藤敏明教授（東邦大理）との共同研究である。本研究は、文部科学省科学研究費の若手研究 A（$Ni(mnt)_2$ 塩、TCNQ 塩）および萌芽研究（TFSI 塩）に基づくものである。

参考文献

1) 有機導電体の化学，齋藤軍治，丸善 (2003).
2) (a) 持田智行，機能材料，26 (8), 14 (2006); (b) 持田智行，高須勲，菅原正、固体物理、41, 507 (2006).
3) (a) Ferrocenes: ligands, materials and biomolecules, ed. P. Stepnicka. John Wiley & Sons (2008); (b) Ferrocenes: homogeneous catalysis, organic synthesis, materials science, eds. A. Togni, T. Hayashi, VCH (1995).
4) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, Chem. Rev., 88, 201 (1988).
5) R. J. Webb, M. D. Lowery, Y. Shiomi, M. Sorai, R. J. Wittebort, D. N. Hendrickson, Inorg. Chem., 31, 5211 (1992).
6) D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, Chem. Rev. 98, 1375 (1998).
7) 堀越亮，持田智行，化学工業，57, 271 (2006).
8) T. Mochida, T. Koinuma, T. Akasaka, M. Sato, Y. Nishio, K. Kajita, H. Mori, Chem. Eur. J., 13, 1872 (2007).
9) T. Mochida, K. Takazawa, H. Matsui, M. Takahashi, M. Takeda, M. Sato, Y. Nishio, K. Kajita, H. Mori, Inorg. Chem., 44, 8628 (2005).
10) 有機半導体の実用化技術，岩本光正，夫龍淳，谷口彬雄 編，サイエンスフォーラム (1993).
11) 持田智行，稲垣堯，特願 2008–178210.
12) (a) イオン液体の開発と展望，大野弘幸 監修，シーエムシー出版 (2008); (b) イオン液体: 常識を覆す不思議な塩，北爪智哉，淵上寿雄，沢田英夫，伊藤敏幸，コロナ社 (2005).
13) Y. Yoshida, A. Otsuka, G. Saito, S. Natsume, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, M. Takahashi, T. Yoko, Bull. Chem. Soc. Jpn., 78, 1921 (2005).
(2009 年 月 日受理　2009 年 月 日修正)

Table 1. Melting points (T_m) and glass transition temperatures (T_g) of [alkylferrocene][TFSI] salts.

compounds	T_m / °C	T_g / °C
[Ethylferrocene][TFSI]	24.5	–
[Diethylferrocene][TFSI]	3.8	–
[*n*-Butylferrocene][TFSI]	–	–80.7
[Di-*n*-butylferrocene][TFSI]	1.0	–87.4
[*t*-Butylferrocene][TFSI]	65.0	–
[*t*-Amylferrocene][TFSI]	52.0	–

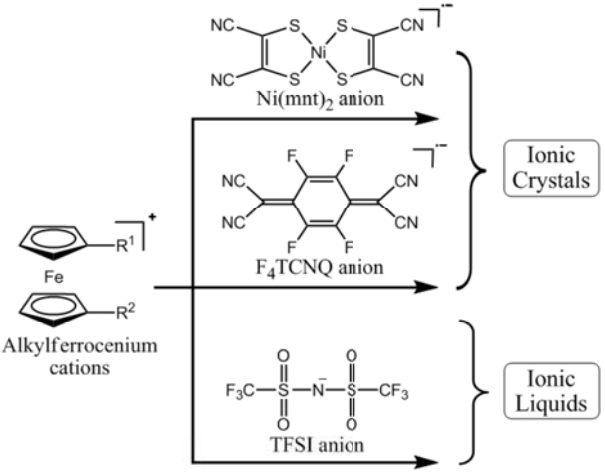

Fig. 1 General reaction scheme.

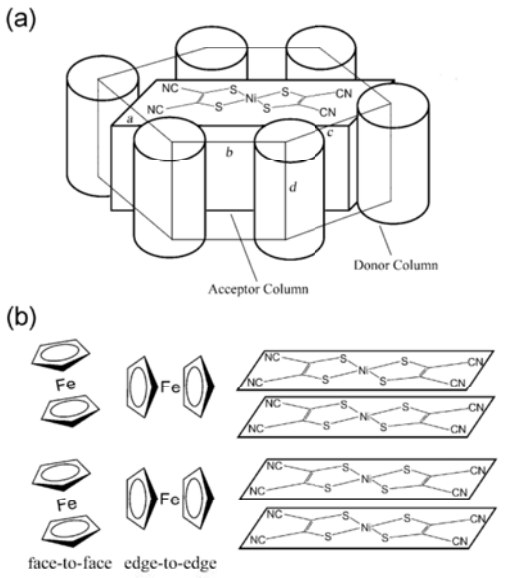

Fig. 2. (a) Schematic representation of the hexagonal donor–acceptor arrangement in [alkylferrocene][Ni(mnt)$_2$] salts. (b) Stacking patterns of ferrocenium cations and [Ni(mnt)$_2$] anions.

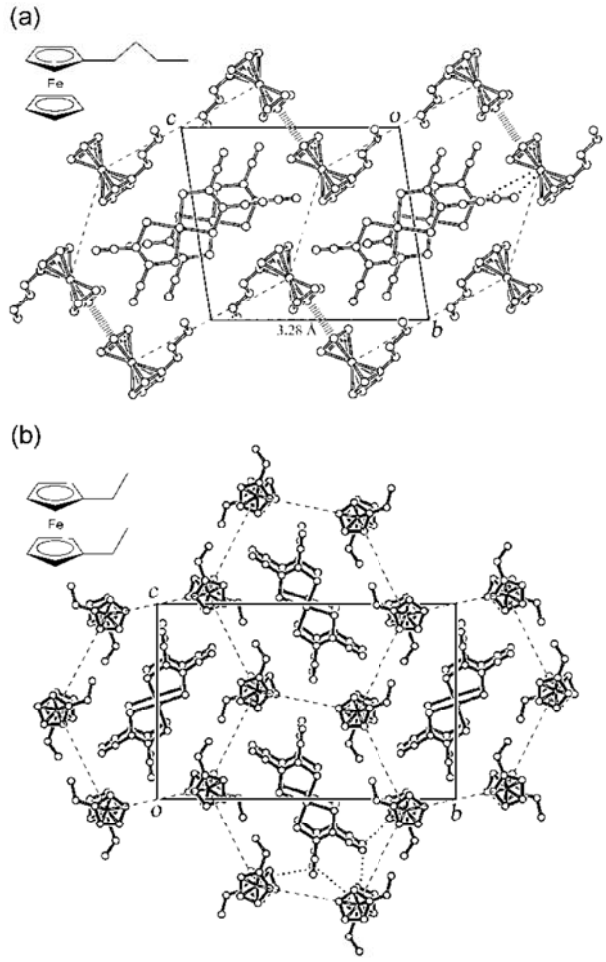

Fig. 3. Crystal structures of (a) [*n*-butylferrocene][Ni(mnt)$_2$] (**1**) and (b) [diethylferrocene][Ni(mnt)$_2$] (**3**) projected along the stacking axes. Dashed lines are only drawn as geometric indicators.

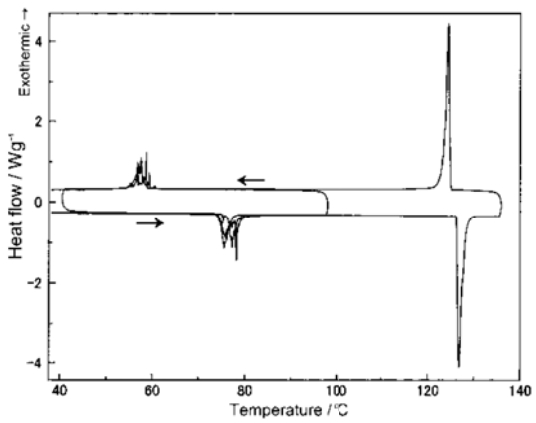

Fig. 4. DSC curve for [diethylferrocene][Ni(mnt)$_2$] (**3**).

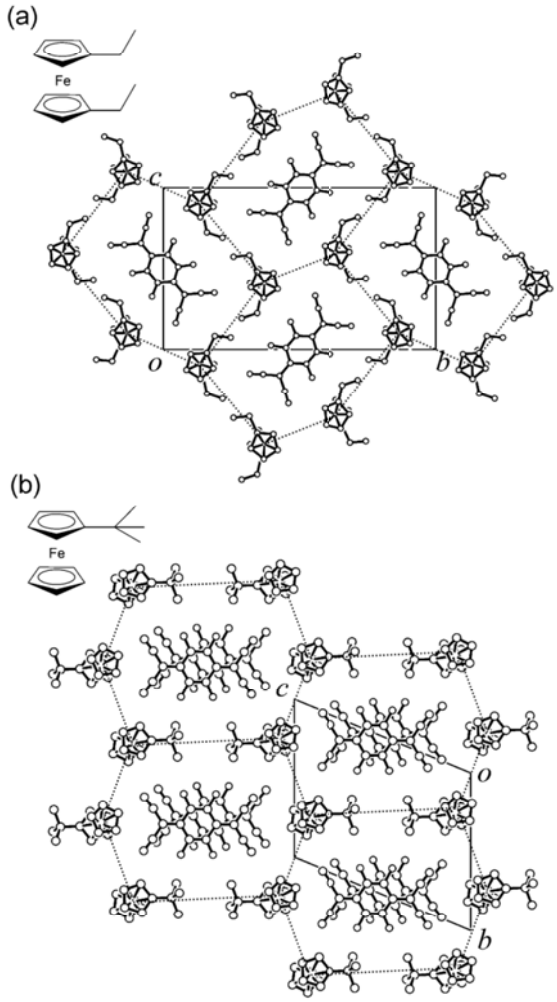

Fig. 5. Crystal structures of (a) [*t*-butylferrocene][F$_4$TCNQ] (**6**) and (b) [diethylferrocene][F$_4$TCNQ] (**7**) projected along the stacking axes. Dashed lines are only drawn as geometric indicators.