

フェロセン系イオン液体(2)：電子物性

(神戸大院・理^{*}、東邦大・理^{**})

○稲垣堯^{*}、持田智行^{*}、高橋正^{**}、金谷親英^{**}、齊藤敏明^{**}

【序】近年、イミダゾリウムやアルキルアンモニウムカチオンを用いたイオン液体が多数合成されている。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、イオン電導性を生かした電子材料などの応用にも供されている。

私達は今回、右の一般式で表わされる、置換メタロセニウムカチオンを用いた新しいイオン液体群を開発した [1]。関連講演 (4A17) で示したように、メタロセン骨格はイオン液体を与える骨格として汎用性を持つ。これらは簡便に合成でき、中心金属および置換基に応じた物性の微調節が可能である。特に、従来のイオン液体では持ちえなかった、遷移金属由来の種々の物性には興味を持たれる。本講演では、これらのイオン液体の熱物性および電子物性について報告する。

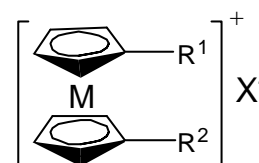


図1. メタロセン系イオン液体の構造式 (R^1, R^2 = アルキル基、ハロゲンなど, $X = NTf_2$ など, $M = Fe, Co$)

以下に示すように、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ことがわかった。フェロセン骨格の導入で実現される顕著な特性は、①酸化還元活性、②鉄由来の磁性、の2点である。私たちが特に着目するのは、スピンの磁気異方性である。磁性イオン液体としては、イミダゾリウム・ $FeCl_4$ 塩が良く知られているが[2]、それらは磁気異方性をもたない。フェロセン系イオン液体では、磁場による配向制御・磁気状態制御、相変化との組み合わせによる磁気情報保持など、磁気異方性に基づいた新しい磁気機能が期待される。

【結果と考察】

種々のメタロセン系イオン液体を合成し、その ^{57}Fe メスバウアー分光、熱分析、磁化率測定、NMR 測定を行った。

① ^{57}Fe メスバウアー分光

メタロセン系イオン液体を冷却すると、概して高粘度のものはガラス化、低粘度のものは結晶化を起こしたが、中間の物質では、熱履歴に応じて結晶・ガラスの相変化を制御することができた。この性質を利用し、 $[n-Bu_2Fc][NTf_2]$ について、同じ温度で結晶とガラス状態における ^{57}Fe メスバウアースペクトルを測定した。その結果、ガラス状態では共鳴吸収強度の明確な減少が観察され、イオン液体 (ガラス状態) における格子の固さを鉄サイトの運動状態を通して微視的に評価することができた。

② 磁化率

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絶対値は、いずれも $0.7-0.8 \text{ emu K mol}^{-1}$ 程度であり、これは通常のフェロセニウム塩にみられる典型的な値である。図2に、ジエチルフェロセニウム・

NTf₂塩の磁化率の温度変化を示す。この物質の場合、60 K程度のヒステリシスを伴って融解、凝固を起こす。弱磁場下においては、相変化に伴って多少の磁化率変化が認められたが、その程度は小さかった。しかしながら、磁場依存性を詳細に検討した結果、外部磁場が大きい場合には、結晶化の際に顕著な磁化率変化を示すことがわかった。これはフェロセンの磁気異方性に基づいた特性であり、結晶化の際の磁場配向で説明することができる。すなわちフェロセン系イオン液体を用いると、外部磁場で磁化率を制御できる材料が実現する。しかもこうした磁性変化は、室温付近をまたいで起こすことができる。一方、コバルトセン系物質は非磁性である。すなわち本系では、中心金属に応じて磁性を変えることができる。

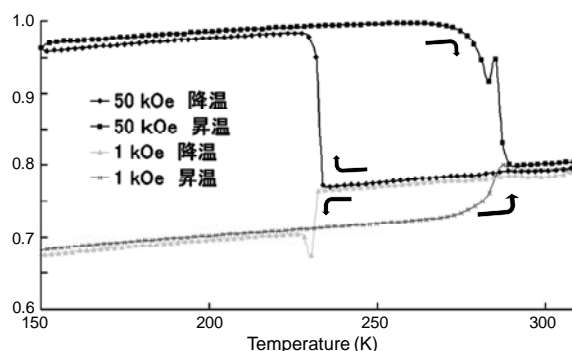


図2. ジエチルフェロセニウム・NTf₂塩における磁気モーメントの温度依存性

③ NMR 分光

コバルトセン系イオン液体は非磁性であるため、¹³C NMR 分光法によって、液体状態および固体状態における分子運動の変化を追跡することができる。[(EtCp)₂Co][NTf₂]塩の場合、室温の液体状態では、アニオン側の炭素が二種類に分裂して観測され、固体状態ではこの部分が広幅化して観測された。室温で固体である[(Cp)₂Co][NTf₂]および関連物質の¹³C NMR スペクトルの温度変化についても検討を加え、相転移と分子運動の相関について検討を加えた。

以上に示したように、メタロセン系イオン液体は、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、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。

[1] 持田智行、稲垣堯、特願 2008-178210

[2] (a) Y. Yoshida, A. Otsuka, G. Saito, S. Natsume, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, M. Takahashi, and T. Yoko, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 1921–1928 (2005); (b) S. Hayashi and H. Hamaguchi, *Chem. Lett.*, **33**, 1590–1591 (2004).