

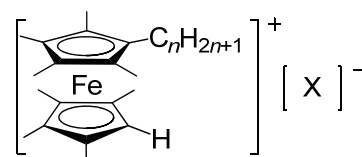
オクタメチルフェロセニウム系イオン液体の構造と物性

(神戸大院・理^{*}、分子研^{**})

○舟浴 佑典^{*}、稲垣 堯^{*}、持田 智行^{*}、古川 貢^{**}、中村 敏和^{**}

【序】当研究室では最近、フェロセン誘導体をカチオンとするイオン液体の開発を行ってきた。フェロセン系イオン液体は、金属を含む新しい機能性液体である。この系ではフェロセンが磁気異方性を有するため、磁場と分子配向が関連した特徴ある磁性液体となる。加えて、立体的なカチオンを含むため、多数の固相転移を起こし、興味ある中間相を与えるという特徴がある。これらの物質は、可塑性を持つ分子機能材料として有望であると同時に、イオン液体自身の特徴の検討にも適した系である。

本研究では、種々の直鎖アルキル基を導入したオクタメチルフェロセン誘導体の塩 (Fig. 1)を合成し、その物性について検討を加えた。対アニオンとしては TFSI、PF₆、NO₃ を用いた。一般にフェロセニウムカチオンは酸素に不安定であるが、Cp環をオクタメチル基で保護することで、大気中で十分に安定なフェロセン系イオン液体が実現した。



$n = 4, 5, 6, 8, 10, 12, 17$

$X = \text{TFSI}, \text{NO}_3, \text{PF}_6$

Fig. 1. オクタメチルフェロセニウム系イオン液体

【実験】アルキルオクタメチルフェロセン誘導体は、オクタメチルホルミルフェロセンから出発して、数段階で合成した。目的の塩は、これらのフェロセン誘導体と各種の銀塩を溶媒中で数分間反応させることにより、暗緑色の固体もしくは液体として得られた。これらの塩について DSC 測定を行った。TFSI 塩については磁化率測定を行い、磁場中での結晶化を偏光顕微鏡で観察した。結晶が得られた NO₃、PF₆ 塩については X 線構造解析を行った。

【結果・考察】

1. 合成と熱物性

いずれの塩も、フェロセン誘導体と銀塩の反応によりほぼ定量的な収率で得られた。TFSI 塩は全て融点が室温付近だったが、NO₃ 塩と PF₆ 塩の多くは融点が 100 °C 以上となった (Fig. 2)。TFSI 塩の融点とアルキル鎖長の相関には、イミダゾリウム系イオン液体と同様の傾向が認められた。つまり、アルキル鎖を伸長すると融点は $n = 8$ までは低下し、それ以上では上昇した。また、 $n = 5-12$ の TFSI 塩では多数の固相転移が確認された。ペンチル体 ($n = 5$)、ヘキシル体 ($n = 6$)、オクチル体 ($n = 8$)、ドデシル体 ($n = 12$) ではそれぞれ、3 つ、4 つ、3 つ、2 つの結晶相が認められた。

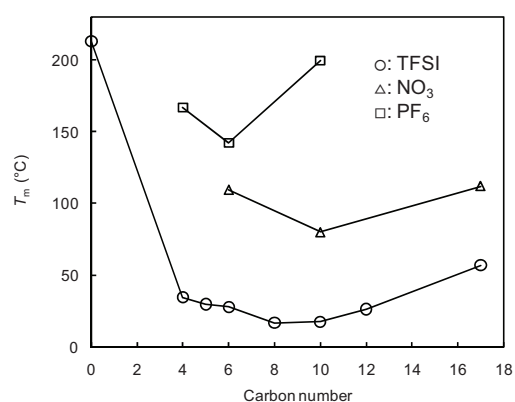


Fig. 2. オクタメチルフェロセニウム塩の融点とアルキル鎖長の関係 (○: X = TFSI, △: X = NO₃, □: X = PF₆)

TFSI 塩については、転移エントロピーとアルキル鎖長の相関を検討した。低温相から液相への転移エントロピーの総和は、 $n = 4, 5, 6$ の塩では同程度 ($80\text{--}95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) だったが、 n が 10 以上の塩では、アルキル基の伸長に伴い系統的な増加が確認された。

2. 磁気物性

これらの塩はフェロセニウムカチオンを含むため、磁性流体となる。融点が室温付近である $n = 4$ の TFSI 塩について、融点近傍での磁化率の温度変化を測定した。その結果、磁場配向に基づく磁性スイッチング現象が観測された。液体状態の磁化率は $0.7 \text{ emu K mol}^{-1}$ 程度であり、これはフェロセニウム塩の磁気モーメントとして妥当な値である。この液体を冷却すると、300 K 付近で結晶化し、それに伴って磁化率が倍増した (Fig. 3a)。これはフェロセニウム塩の磁気異方性に基づく現象であり、磁場中で分子が磁場配向して結晶化したことに対応する。昇温すると、ヒステリシスを伴って結晶の融解が起これ、磁化率は再び減少した。結晶化の際の磁化率の増加量は、磁場強度に伴って増加した (Fig. 3b)。このことは、この物質が、結晶相の磁化率を磁場で制御できる材料であることを示している。なおサンプルを十分な量の石英ウールに含浸させることで磁場配向を阻害すると、こうした磁化率変化は顕著に抑え込まれた (Fig. 3b、黒丸)。

磁場配向の様子は、磁場下での偏光顕微鏡観察によっても確認された。外部磁場無しに結晶化した場合には微細ドメインからなる集合体が生成したが、磁場下で結晶させた場合には様子が明瞭に異なり、特定方向への針状結晶の成長が認められた。

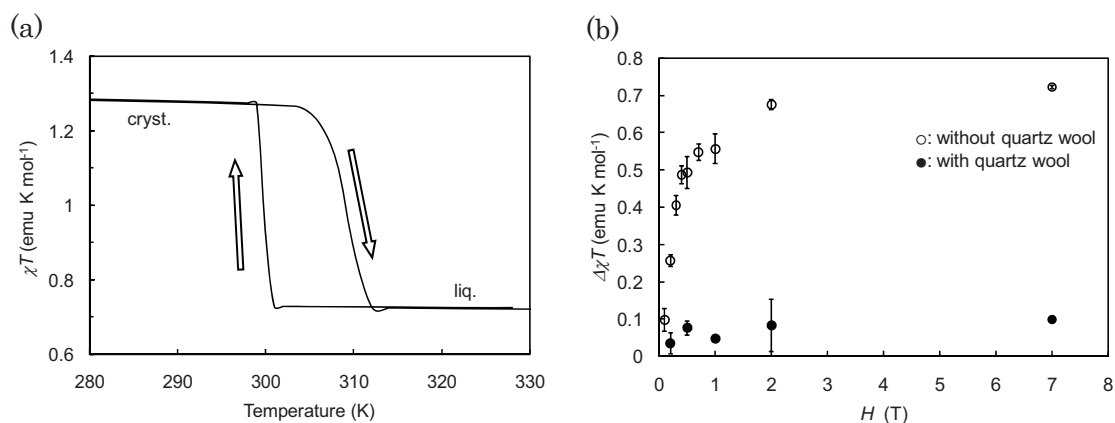


Fig. 3. $[(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Me}_8\text{Fc}][\text{TFSI}]$ の磁化率. (a) χT 値の温度依存性 (磁場 7 T)、(b) 磁化率変化量の磁場依存性

3. 結晶構造

NO_3 塩 ($n = 6, 10$) および PF_6 塩 ($n = 4, 6, 10$) について結晶構造解析を行った。 $n = 4$ の塩では格子内でアニオンとカチオンが交互に配置していたが、よりアルキル鎖の長い $n = 6, 10$ の塩では、層状構造が形成されていた。すなわち、アニオン、カチオンが二次元的に配列し、それらが互いにアルキル基で隔てられた構造をとっていた。こうした構造的特徴は、熱物性とも対応していると考えられる。