

# 有機金属錯体からなる 柔粘性イオン結晶

Organometallic Ionic Plastic Crystals

持田 智行  
MOCHIDA Tomoyuki

神戸大学大学院理学研究科/先端膜工学研究センター(教授)  
Graduate School of Science & Research Center for Membrane and Film Technology, Kobe University (Professor)

KEYWORD ▶ 柔粘性イオン結晶    サンドイッチ型錯体    相転移

はじめに

01

## 1.1. 柔粘性イオン結晶

柔粘性イオン結晶とは、イオン性物質(塩)で構成された柔粘性結晶であり、近年、それらを素材とした新たな機能物質開発の試みが内外でなされている。本稿では、筆者らが開発を進めてきた、有機金属錯体からなる柔粘性イオン結晶の相挙動と結晶構造について述べる。

まず背景として、中性分子からなる典型的な柔粘性結晶について触れる。分子性固体は一般に、低温では異方性のある結晶構造を持ち、融点で液体に相転移する。ところが、異方性結晶相と液相の間で固液中間相(主に液晶相または柔粘性結晶相)を示す物質がある(図1a)<sup>1)</sup>。液晶相は棒状または平板状分子で多く見られ、分子配向が秩序性を有する。対照的に、柔粘性結晶相は球形に近い分子(アダマンタンやC<sub>60</sub>など)で多く発現し、分子が重心位置を保ちつつ、激しい再配向運動(あるいは回転)を起こす配向無秩序状態(配向無秩序結晶)となる。そのため立方晶など対称性の高い結晶格子を持ち、かつ分子の自己拡散が激しいため、しばしば塑性が発現する。このほか、棒状分子からなる異方的中間相としてローテーター相があり、ここでは分子が重心位置を保った状態で異方的回転を起こしている。いずれの中間相も、融解エントロピーが小さい。

一方、アニオンとカチオンの塩からなる柔粘性イオン結晶は、イオン結晶とイオン液体の間にある物質ともみなすことができ(図1b)、実際、四級塩などイオン液体と関連の深い物質で多く見出されている<sup>2)</sup>。これらについては、イオン伝導性(固体電解質)、相転移(誘電体)、蓄熱材料などの観点から精力的に物質開発が進められている。なお中間相における配向自由度や、粒界等の非晶質成分の割合は物質によっても様々である。そのため、柔粘性イオン結晶には、塑性に乏しいものも多くみられ、また、より広義の物質が柔粘性イオン結晶に含まれている場合もみられる。

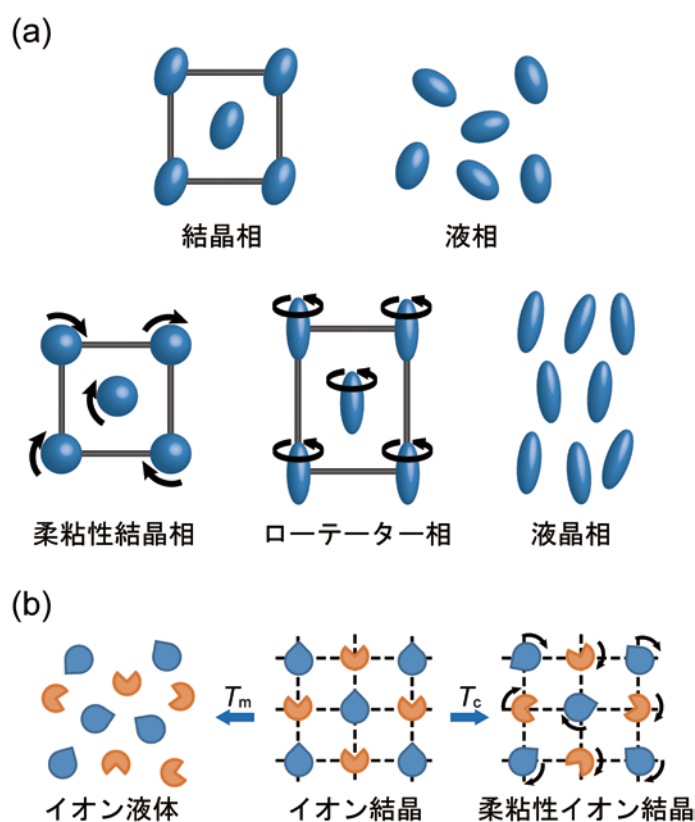


図1 (a) 中性分子からなる結晶相・液相(上)、および固液中間相(下)における典型的な分子配列の模式図  
(b) イオン性物質からなるイオン結晶、イオン液体、および柔粘性イオン結晶におけるアニオン・カチオン配列の模式図

## 1.2. 有機金属柔粘性イオン結晶

従来知られている分子性の柔粘性イオン結晶は、その多くが有機カチオンからなる四級塩である。一方筆者らは、種々の有機金属錯体(サンドイッチ型錯体)をカチオンとする柔粘性イオン結晶を開発してきた。有機金属錯体は分子種が多様であるため、それらの物質開拓は、柔粘性イオン結晶の物質系を大きく広げることの意味している。また、これらは柔粘性イオン結晶として

の特性に加え、金属イオン由来の電子物性や反応性を併せ持つ利点がある。

サンドイッチ型錯体とは、金属イオンが環状配位で挟まれた有機金属化合物であり、代表例はフェロセン ( $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ )である。これらの分子は球形に近いので、結晶中で容易に再配向運動を起こす。実際、ホルミルフェロセンなどのフェロセン誘導体分子は柔粘性結晶を与える<sup>3)</sup>。サンドイッチ型錯体をカチオンとする塩でも、柔粘性イオン結晶となるものがいくつか知られており、相転移や結晶工学の側面から注目されてきた<sup>1,4)</sup>。例えばフェロセン、コバルトセン、および  $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_6)$  (以下CpRu錯体と略記)の  $\text{PF}_6^-$  塩(図2)は、それぞれ347、314、および333 Kで配向無秩序相(柔粘性イオン結晶相)に転移する<sup>5-7)</sup>。しかしながら、それらは相転移温度が高い上に、分子形状と柔粘性相発現の関係も不明だった。そこで筆者らは、この領域の物質開拓を進めるべく、種々のカチオン・アニオンを組み合わせた塩を系統的に合成し、①相転移温度と分子形状の関係を探ることとした。さらに、②相挙動と結晶構造の相関を調べ、③柔粘性イオン結晶とイオン液体との関係性を検討した。次節では、それぞれの概要を述べる。

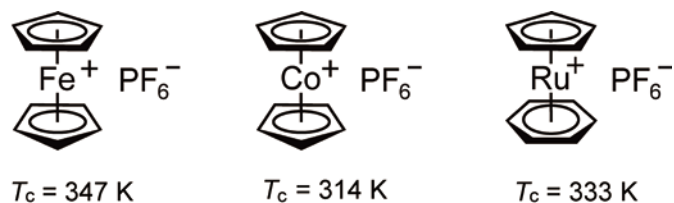


図2 柔粘性イオン結晶相を発現するサンドイッチ型錯体の塩の構造式、およびそれぞれの相転移温度

した<sup>10)</sup>。最も転移温度が低かったオクタメチルフェロセンに対して、種々のアニオンを組み合わせた結果、室温以下で柔粘性イオン結晶相に相転移する塩がいくつか見出された。系統性として、アニオンサイズが大きいくほど転移温度が下がる傾向があった(図4a)。この図の横軸には、カチオン、アニオンの分子を球状とみなして算出したイオン半径比 $\rho$ (この場合はアニオン半径/カチオン半径)がとっており、右側ほどアニオン半径が大きくなる。さらに、このうちOTf塩の転移温度( $T_c = 289 \text{ K}$ )が特に低いことに着目し、OTfと形状が類似した各種のアニオンとフェロセン誘導体からなる塩の相転移を調べた<sup>11,12)</sup>。その結果、 $\text{CF}_3\text{BF}_3^-$ アニオンを用いた場合、多くの場合に室温以下( $T_c \sim 270 \text{ K}$ 付近)で柔粘性イオン結晶相が発現し、このアニオンがきわめて有用であることがわかった。

第三に、カチオン体積が小さいコバルトセンおよびCpRu錯体の塩の相転移を検討した(図4b)<sup>13)</sup>。これらの多くが柔粘性イオン結晶相を示したが、相転移温度は概ね高く、室温以下で転移するものはわずかだった。また、前項の塩とは逆に、この半径比領域では、相転移温度はおおむねアニオンサイズ減少に伴って低下する傾向があった。

有機金属由来の機能発現を目的として、いくつかの塩の磁性を検討した。フェロセン類のカチオンは常磁性であるため、それらを含む柔粘性結晶は、いずれも磁性柔粘性イオン結晶となった<sup>10-12)</sup>。柔粘性結晶相から異方性結晶相への相転移に伴って、分子配列に応じて、結晶全体として磁気異方性が生じる。ただし、この相転移に伴う磁化率変化は概してわずかであり、強磁場下でも磁場配向性はほとんどみられなかった。磁場効果が小さいことは原理的にやむを得ないが、この点は、いくつかの柔粘性結晶において、電場配向性が実現していることとは対照的である<sup>14)</sup>。

## 有機金属柔粘性イオン結晶の相挙動

# 02

### 2.1. 相転移温度と分子形状の関係を探る

有機金属錯体の塩の相挙動を解明する目的で、筆者らは第一に、デカメチルフェロセン ( $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ )、デカメチルコバルトセン ( $[\text{Co}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]$ )、およびオクタメチルフェロセン ( $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2]$ )の塩の相転移と結晶構造を検討した<sup>8)</sup>。カチオンはこの順で体積が小さくなる。対アニオンとしては、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、OTf、および $\text{Tf}_2\text{N}^-$ を用いた。このうちオクタメチルフェロセンの $\text{BF}_4^-$ 塩については、409 Kで柔粘性イオン結晶相への転移が報告されていた<sup>9)</sup>。いずれの塩も、高温で光学的等方相(柔粘性イオン結晶相)に相転移し、転移温度は、カチオンサイズが小さく、アニオンサイズが大きくなると概ね低下した(図3a)。結晶構造解析の結果、いずれも低温では秩序相を取るが、相転移を起こしてアニオンがディスオーダーした後、より高温で柔粘性結晶相に相転移することがわかった(図3b)。この相系列は以下で議論する他の有機金属塩でもほぼ共通しており、四級塩からなる柔粘性イオン結晶で観測されている相挙動とも類似している。

第二に、この結果を踏まえ、転移温度を下げるアニオンを探索

### 2.2. 柔粘性イオン結晶相の発現条件を探る

前節に挙げた一連の塩の結晶構造の検討を通じて、サンドイッチ型錯体における柔粘性イオン結晶相の構造的特徴と、その発現条件が明らかになった。概要をまとめると以下ようになる。

#### (1) イオン半径比と構造の相関

柔粘性イオン結晶相の構造(イオンの配置)は、上述のいずれの塩においても、単純にイオン半径によって決まっていた。結晶構造は無機イオン性結晶における半径比則に良好に合致しており、アニオンとカチオンの半径比( $\rho$ )に応じて、両者の半径が近いもの( $\rho > 0.73$ )は塩化セシウム型構造を取り、より差が大きいもの( $0.73 > \rho > 0.41$ )は塩化ナトリウム型もしくは逆ヒ化ニッケル型構造を有していた(図5a)。半径比と相転移温度の相関を見てみると、全体のおおまかな傾向としては、 $\rho = 0.73$ 付近の塩で極小となり、半径比がそこから離れるにつれて増加する傾向が見られた(図4)<sup>13)</sup>。これは、半径比に基づく構造変化を反映しているようにも見えるが、理由は必ずしも明確ではなく、むしろ物質系(分子形状)の違いに由来している可能性もある。

#### (2) 分子配列との相関

柔粘性イオン結晶相を示す塩について、低温相の結晶構造解析

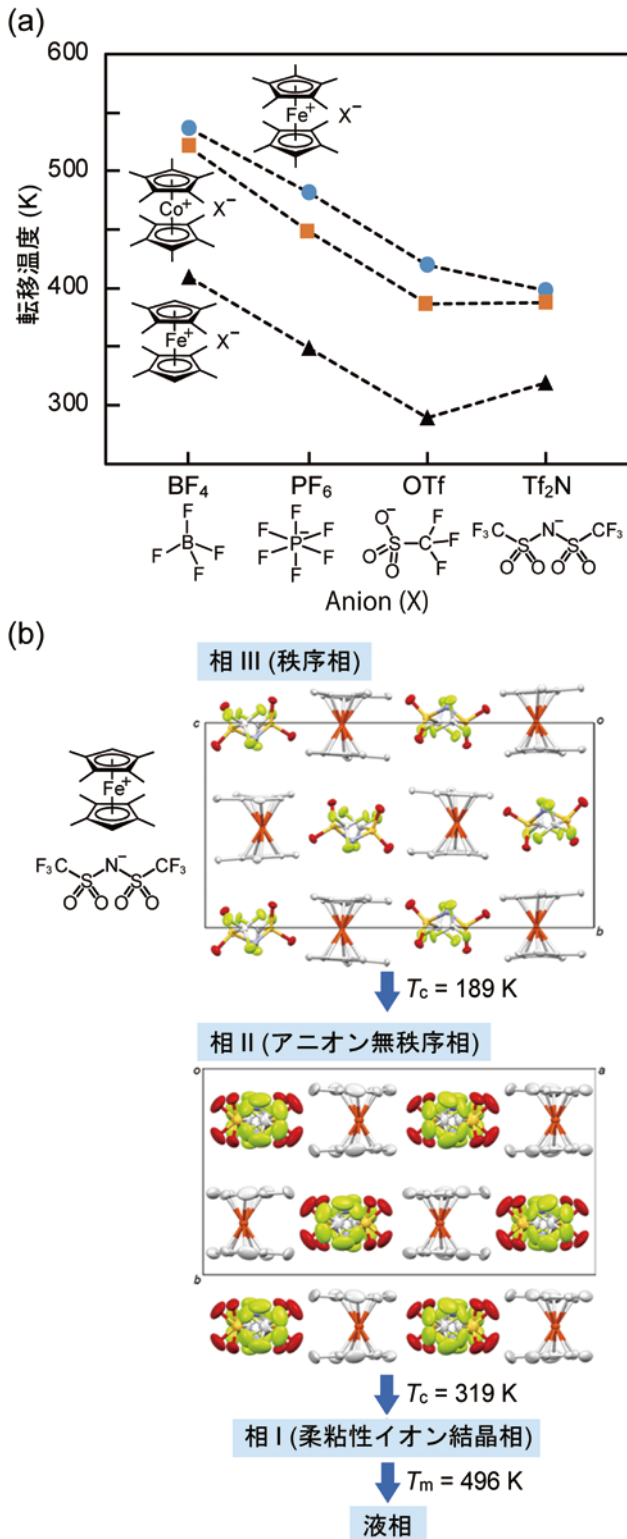


図3 (a) デカメチルフェロセン、デカメチルコバルトセン、およびオクタメチルフェロセンの塩の柔粘性イオン結晶相への相転移温度のアニオン依存性 (b) オクタメチルフェロセン-Tf<sub>2</sub>N塩の結晶構造の温度変化

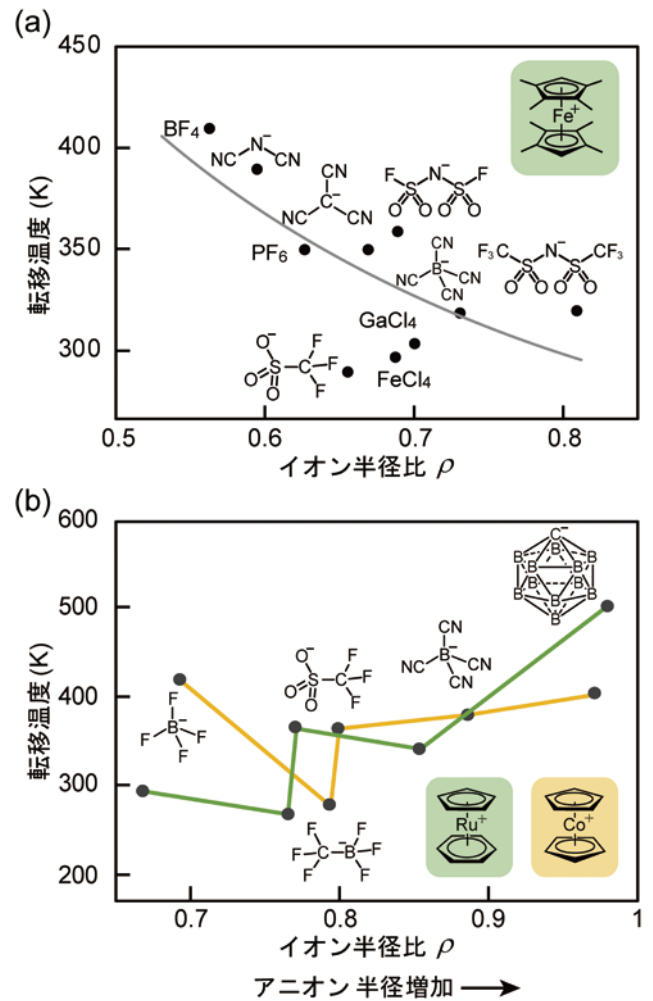


図4 (a) オクタメチルフェロセンの塩、および(b) コバルトセン、CpRu錯体の塩における相転移温度のイオン半径比依存性

を行うと、いずれもカチオンとアニオンが交互に配列した構造を持っていた。一方、合成した塩の中には、カチオンとアニオンがそれぞれ別々に積層した分離積層構造をなす物質もみられたが、これらの塩はいずれも柔粘性イオン結晶相を示さなかった。この相関は、以下の検討によってさらに明確となった。

コバルトセンに対して、CF<sub>2</sub>鎖長の異なる一連のFSA類似アニオン(N(SO<sub>2</sub>C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>, n = 0-4)を組み合わせた塩(図5b左)では、炭素鎖数nが偶数の塩のみが高温で配向無秩序相を示した<sup>15)</sup>。それに対して、nが奇数の塩は配向無秩序相を示さず、融解エントロピーも大きかった。低温相における結晶構造解析の結果、nが偶数の塩は交互配列構造、奇数の塩は分離積層構造を形成していることが判明した(図5b右)。分子構造と関連した構造の偶奇性は、直鎖アルカンやアルキルイミダゾリウム塩でもみられるが、ここでは結晶構造に劇的な相違が生じている。この結果も、柔粘性イオン結晶相の発現には、カチオンとアニオンの交互配列構造が必須であることを示している。

### (3) カチオン形状との相関

以上の検討に用いたカチオンは、いずれも平面的な環状配位子を有している。カチオン形状が相挙動に与える効果を調べるため、比較として、非平面配位子(1,5-シクロオクタジエン)を有する一連のRh錯体の塩(図5c上)の相挙動を検討した<sup>16)</sup>。対アニオンとしてSbF<sub>6</sub>、FSA、カルボランなどを用いた。これらの塩の多くが逐次相転移を起こし、ディスオーダー相を示した(図5c下)。しかし、いずれの相も光学的異方性を持ち、柔粘性イオン結晶相は発現しなかった。これは分子形状が若干細長いためである。固体NMR測定の結果、これらのカチオンは結晶中で分子長軸周りの異方的回転運動を示しやすく、一部は室温でローター相を示すことがわかった。

この結果は、サンドイッチ型錯体における柔粘性イオン結晶相の発現には、カチオン形状が決定的に重要であることを示唆している。一方、前節で見たように、アニオン形状に関しては許容度が大きく、球形からかなり外れたものでも柔粘性イオン結晶相を発現する。なお興味深いことに、上述のRh錯体は、単結晶状態を維持したまま配位子交換反応を起こすことがわかった。こうした現象は、動的結晶相における化学反応への展開の足がかりとして有望である。

## 2.3.柔粘性イオン結晶とイオン液体の関係性を探る

前節までは主としてアニオンの効果を調べたが、ここではCpRu錯体におけるカチオンの置換基の効果について述べる。結論から述べると、エチル基以上の長さの置換基を導入した場合は、柔粘性イオン結晶ではなく、室温イオン液体が生成した。

ここでは、カチオンの置換基が異なる一連の塩(図6a)の相挙動を調べた<sup>17)</sup>。対アニオンとしてPF<sub>6</sub>、FSA、B(CN)<sub>4</sub>、およびC(CN)<sub>3</sub>を用いた。これらの塩では、無置換体およびメチル体の多くが室温あるいは高温で柔粘性イオン結晶相を発現し、融解することなく高温で分解した。一方、エチル体およびブチル体は、PF<sub>6</sub>塩を除いて、すべて室温でイオン液体となった。このように、これらの塩では、置換基の運動自由度に応じて、イオン液体と柔粘性イオ

ン結晶の間に境界があることがわかった。なおC(CN)<sub>3</sub>塩は例外的に、無置換体およびメチル体の場合でも柔粘性イオン結晶相は発現せず、イオン液体となった。これは前項でも触れたように、この塩が分離積層構造を形成していることが原因である。

筆者らはさらにキラリティーの効果に興味を持ち、キラル置換基C\*H(Me)OMeを有するカチオンの塩(図6b)の相挙動を調べた<sup>18)</sup>。キラル分子のラセミ体は、一般にはラセミ混合物、ラセミ化合物、または固溶体のいずれかの結晶を形成する。カルボランCB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>の塩では、ラセミ体の塩の結晶相はS体とR体の固溶体となり、鏡像体過剰率によらず同じ構造を示したが、キラル体とラセミ体では転移温度が異なり、それぞれT<sub>c</sub> = 340 Kおよび353 Kで柔粘性イオン結晶相に相転移した。ここでは置換基が長いいため、カルボラン塩のみが柔粘性イオン結晶相を発現し、よりアニオンサイズが小さいCPFSA、CF<sub>3</sub>BF<sub>3</sub>、PF<sub>6</sub>塩はイオン液体となった。カルボランは球形に近く、柔粘性イオン結晶の発現に適しているが、サイズが大きすぎるためか、柔粘性イオン結晶相への転移温度は、四級塩でもかなり高温となる<sup>19)</sup>。

## おわりに

03

本稿では、有機金属錯体をカチオンとする柔粘性イオン結晶の構造的特徴について記した。筆者らはこの研究と並行して、同じく有機金属錯体をカチオンとするイオン液体の開発も進めてきた<sup>20,21)</sup>。この液体開発の着想には、もともとフェロセン類の塩が柔粘性イオン結晶相を示すことが念頭にあった。すなわち分子を低対称化して、柔粘性結晶相を不安定化すれば液化するだろうと予想したことがその端緒である。こうした問題意識から、柔粘性イオン結晶についても種々の物質開発を進めた結果、それらの構造的特徴を理解し、室温で柔粘性イオン結晶となる物質も見出すことができた。ただし、これらの物質系は依然として柔粘性結晶相を示す温度範囲が高めであり、また多くの塩は塑性に乏しいため、固体電解質等には向きにくい。しかし、有機金属錯体には、四級塩では不可能な化学反応性や物性を示す利点がある。そのため、これらは柔粘性イオン結晶の新たな側面を拓く物質系となりうるだろう。こうした観点から、筆者らは現在、有機金属錯体由来の反応性・機能性を備えた柔粘性イオン結晶の開拓を進めている。

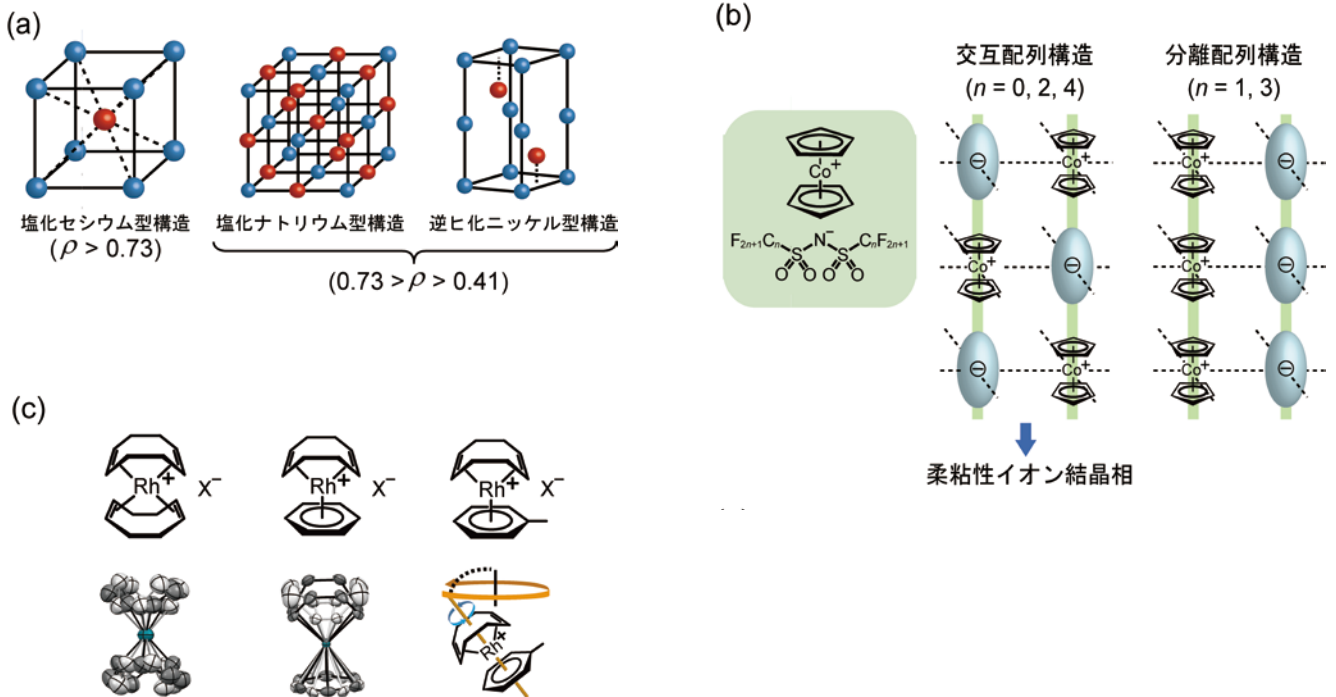


図5 (a) 有機金属系柔粘性イオン結晶相で観測された典型的なアニオン・カチオン配列の模式図  
 (b) [コバルトセン][N(SO<sub>2</sub>C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の構造式、および積層構造の模式図  
 (c) 非平面配位子を持つRh錯体の塩の構造式(上)、およびそれぞれのカチオンの結晶中でのディスオーダー様式(下)

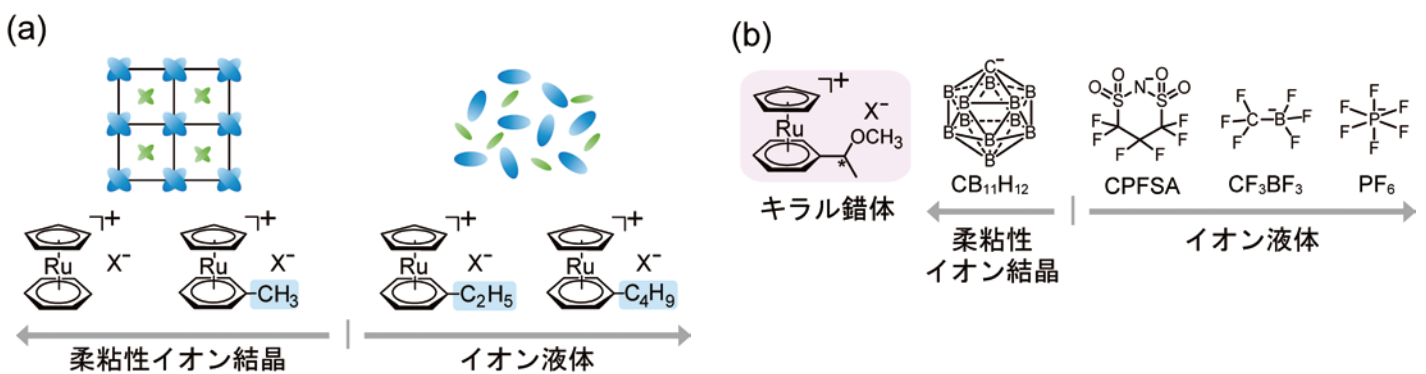


図6 (a) CpRu錯体における相挙動の置換基依存性  
 (b) キラル置換基を有するCpRu錯体の構造式(左)、および相挙動のアニオン依存性(右)

## 参考文献

1. 徂徠道夫. 相転移の分子熱力学. 朝倉書店. 2007.
2. H. Zhu, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, et al. Organic Ionic Plastic Crystals as Solid-State Electrolytes, Trends Chem. 2019, 1, 126-140.
3. K. Sato, M. Iwai, H. Sano, et al. Plastic Phase of Formylferrocene Studied by X-Ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1984, 57, 634-638.
4. D. Braga and F. Grepioni. Organometallic polymorphism and phase transitions. Chem. Soc. Rev. 2000, 29, 229-238.
5. R. J. Webb, M. D. Lowery, Y. Shiomi, et al. Ferrocenium Hexafluorophosphate: Molecular Dynamics in the Solid State. Inorg. Chem. 1992, 31, 5211-5219.
6. F. Grepioni, G. Cojazzi, S. M. Draper, et al. Crystal Forms of Hexafluorophosphate Organometallic Salts and the Importance of Charge-Assisted C-H...F Hydrogen Bonds. Organometallics 1998, 17, 296-307.
7. F. Grepioni, G. Cojazzi, D. Braga, et al. Crystal architecture of the cocrystalline salt  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-trans-PhCH=CHPh})][\text{PF}_6] \cdot 0.5\text{trans-PhCH=CHPh}$  and the reversible order-disorder phase transition in  $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{PF}_6]$ . J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1999, 553-558.
8. T. Mochida, Y. Funasako, M. Ishida, et al. Crystal Structures and Phase Sequences of Metallocenium Salts with Fluorinated Anions: Effects of Molecular Size and Symmetry on Phase Transitions to Ionic Plastic Crystals. Chem. Eur. J. 2016, 22, 15725-15732.
9. H. Schottenberger, K. Wurst, U. J. Griesser, et al.  $^{57}\text{Fe}$ -Labeled Octamethylferrocenium Tetrafluoroborate. X-ray Crystal Structures of Conformational Isomers, Hyperfine Interactions, and Spin - Lattice Relaxation by Moessbauer Spectroscopy. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 6795-6801.
10. T. Mochida, M. Ishida, T. Tominaga, et al. Paramagnetic ionic plastic crystals containing the octamethylferrocenium cation: counteranion dependence of phase transitions and crystal structures. Phys. Chem. Chem. Phys. 2018, 20, 3019-3028.
11. H. Kimata, T. Sakurai, H. Ohta, et al. Phase Transitions, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Ferrocenium Ionic Plastic Crystals with  $\text{CF}_3\text{BF}_3$  and Other Anions. ChemistrySelect 2019, 4, 1410-1415.
12. H. Kimata and T. Mochida. Phase transitions and crystal structures of organometallic ionic plastic crystals comprised of ferrocenium cations and  $\text{CH}_2\text{BrBF}_3$  anions. J. Organomet. Chem. 2019, 895, 23-27.
13. H. Kimata and T. Mochida. Effects of Molecular Structure on Phase Transitions of Ionic Plastic Crystals Containing Cationic Sandwich Complexes. Cryst. Growth Des. 2018, 18, 7562-7569.
14. J. Harada, T. Shimojo, H. Oyamaguchi, et al. Directionally tunable and mechanically deformable ferroelectric crystals from rotating polar globular ionic molecules. Nat. Chem. 2016, 8, 946-952.
15. T. Mochida, Y. Funasako, T. Inagaki, et al. Crystal Structures and Phase-Transition Dynamics of Cobaltocenium Salts with Bis(perfluoroalkylsulfonyl)amide Anions: Remarkable Odd-Even Effect of the Fluorocarbon Chains in the Anion. Chem. Eur. J. 2013, 19, 6257-6264.
16. R. Sumitani, D. Kuwahara, and T. Mochida. Structures, Thermal Properties, and Reactivities of Cationic Rh-cod Complexes in the Solid State (cod = 1,5-cyclooctadiene). Manuscript submitted.
17. T. Tominaga, T. Ueda, and T. Mochida. Effect of substituents and anions on the phase behavior of Ru(II) sandwich complexes: exploring the boundaries between ionic liquids and ionic plastic crystals. Phys. Chem. Chem. Phys. 2017, 19, 4352-4359.
18. T. Mochida, R. Sumitani, and T. Yamazoe. Thermal properties, crystal structures, and phase diagrams of ionic plastic crystals and ionic liquids containing a chiral cationic sandwich complex. Phys. Chem. Chem. Phys. 2020, 22, 25803-25810.
19. H. Kimata, R. Sumitani, and T. Mochida. Phase Transitions and Crystal Structures of Ionic Plastic Crystals Comprising Quaternary Ammonium Cations and Carborane Anion. Chem. Lett. 2019, 48, 859-862.
20. 持田智行. 金属錯体の液化に挑む: イオン液体科学に基づく多彩な展開. イオン液体研究会サーキュラー. 2019, 13, 19-24.
21. 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. 2016, 58, 2-6.