

フェロセン系イオン液体(1)：合成と性質

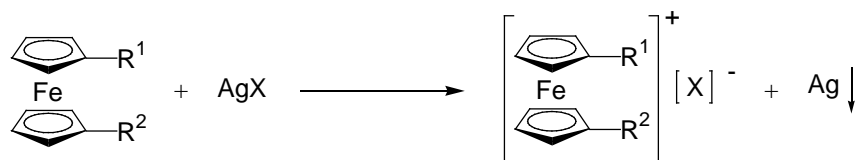
(神戸大院・理^{*}、電通大・量子物質工^{**}、電通大・機器セ^{***})

○稲垣 堯^{*}、持田 智行^{*}、中村 英章^{**}、桑原 大介^{***}

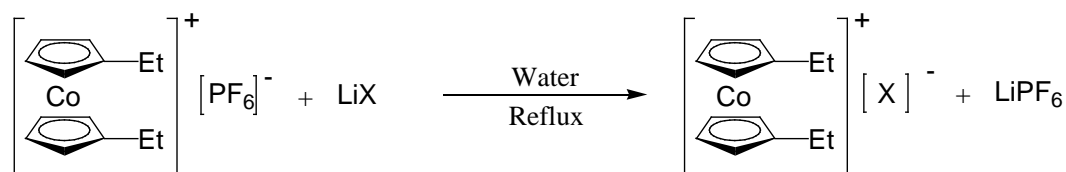
【序】近年、イオン液体の開発と機能性に関する研究が内外で盛んである。イオン液体は通常 100 °C以下の融点を持つ塩であり、基礎、応用の両面から研究されてきた。私たちは今回、フェロセニウムイオン類をカチオンとするイオン液体を開発した。この系はN,Pなどのヘテロ原子を含まないカチオンにより構成された、新しいイオン液体である。

イオン液体を与える物質系は多数知られているが、その多くがイミダゾリウム系分子から構成されている。対照的に、フェロセン系分子は非平面分子である。しかしながら、分子運動を伴う固相転移を起こしやすく、かつ分子内で電荷が適度に分散している。私たちはこれらの特徴が新しいイオン液体の可能性につながると考え、低融点フェロセニウム塩の探索を開始した。このような方針のもと、一連の置換メタロセニウム塩を系統的に合成し、融点などの基本物性評価をおこなった。その結果、置換メタロセニウムカチオンは、フッ素系アニオンおよびシアノ系アニオンと組み合わせることにより、多くの場合にイオン液体を与えることが明らかとなった。すなわちメタロセニウム塩は、イオン液体の成分として極めて汎用性の高い物質群であることがわかった。

【実験】フェロセン系室温イオン液体は、無溶媒反応によって合成した(スキーム1)。すなわちN₂雰囲気下、置換フェロセンと小過剰の銀塩(AgX; X = NTf₂など)を数分間混合・攪拌した後、ろ過で銀と未反応の銀塩を除くことにより、目的物が濃青色液体としてほぼ定量的に高純度で得られた。融点が室温以上の物質については少量の溶媒を用いて反応を行い、再結晶で精製した。コバルトセン系室温イオン液体は、アニオン交換で合成した(スキーム2)。 $[(EtCp)_2Co][PF_6]$ の加熱水溶液に過剰量のLiNTf₂水溶液を加えて攪拌した後、分離、洗浄、加熱真空乾燥を行うことにより、目的物が橙色液体として得られた。得られた物質については、粘度、融点など一連の基本物性を測定した。



スキーム1. フェロセン系イオン液体の合成スキーム



スキーム2. コバルトセン系イオン液体の合成スキーム

【結果・考察】

① 合成

10種類以上の置換メタロセンに対してフッ素系およびシアノ系アニオンを組み合わせさせた結果、多くが室温で液体の塩となった。フェロセン系イオン液体は、無溶媒反応（アルキルフェロセンと銀塩の混合）を用いることにより、迅速・簡便に、ほぼ定量的な収率で得られた。コバルトセン系イオン液体は、アニオン交換によって合成した。なおフェロセン系イオン液体は酸素に対して不安定であったが、コバルトセン系イオン液体は、電子配置から予想できる通り酸素に対し非常に安定であった。これらの液体は水、およびヘキサンなどの非極性溶媒とは相溶しないが、極性有機溶媒とは良好な相溶性を示した。

② 融点

無置換フェロセンのNTf₂塩は高融点であるが、ヨードフェロセンのNTf₂塩は室温イオン液体となった。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。分子形状の違いによる効果を詳細に検討するため、種々のアルキル基を導入した1置換、2置換フェロセニウム塩を合成し、熱分析を行った。得られた物質はほとんどが室温イオン液体であった。一置換体より二置換体のほうが低融点であり、かつ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。また、分枝アルキル体は直鎖アルキル体より高融点を示した。同じジエチル体同士を比べた場合、コバルトセニウム塩の融点はフェロセニウム塩と比べて10℃程度上昇した。

③ 粘度

室温で液体の塩について粘度測定を行った（表1）。その結果、置換様式よりもアルキル鎖長の影響が大きいことが分かった。すなわち、アルキル鎖が伸長すると粘度が顕著に増加したが、1置換体と2置換体の差は比較的小さかった。また、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にもかかわらず、物質によっては同程度の粘度をもつことがわかった。

以上の検討により、メタロセニウム骨格はイミダゾリウム骨格と同程度に、イオン液体の骨格としての普遍性を持つことが示された。これらフェロセン系イオン液体は非平面分子からなるため、低融点化の要因には特に興味を持たれる。

表 1. 25 °Cにおけるイオン液体の粘度

	粘度(mPa·s)
[EtFc][NTf ₂]	26.6
[Et ₂ Fc][NTf ₂]	45.0
[<i>n</i> -BuFc][NTf ₂]	112.3
[<i>n</i> -Bu ₂ Fc][NTf ₂]	94.3
[(EtCp) ₂ Co][NTf ₂]	51.0
[Emim][NTf ₂]（市販品）	30
[Bmim][NTf ₂]（市販品）	45