

ハーフメタロセニウム系イオン液体の合成・物性・反応性

(神戸大院・理)
○稲垣堯、持田智行

【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。私たちは最近、フェロセニウムカチオンを用いたイオン液体(Fig. 1)を開発し、その物性について報告してきた。これらの塩がきわめて普遍的にイオン液体を与える事が見出されたため、本研究ではさらに広範な基本骨格の拡張と、多様な金属の導入を試みた。

本講演では、アレーン系ハーフメタロセニウム塩 (Fig. 2a)、シクロペンタジエニル系ハーフメタロセニウム塩 (Fig. 2b)、およびアレーンフェロセニウム塩 (Fig. 2c) の合成と物性について報告する。最後のアレーンフェロセニウム塩は、ハーフメタロセニウム塩の前駆体である。これらの骨格はフェロセニウム塩より対称性が低いため、低融点化に有利と予想される。さらに、ハーフメタロセニウム類は種々の化学反応を起こすことで知られている。従って、これらの系でイオン液体が実現すれば、配位子交換や小分子との反応による顕著な物性転換を示しうると同時に、新しい化学反応場ともなりうる。すなわち物性・反応性の両面において興味を持たれる、新しい機能性液体が実現する。

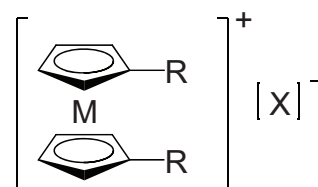


Fig. 1 フェロセン系イオン液体の一般式

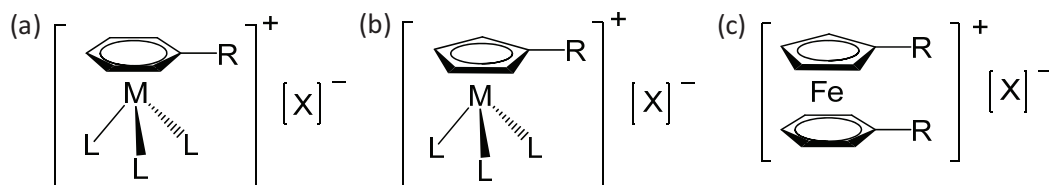


Fig. 2 基本骨格を拡張したメタロセン系イオン液体の一般式

【実験】アレーン系ハーフメタロセニウム塩(M = Mn, L = CO)は、AlCl₃ 存在下、[Mn(CO)₅Br]をベンゼン誘導体と反応させ、続いてアニオン交換を行うことにより合成した。アレーンフェロセニウム塩は、AlCl₃ 存在下でフェロセニウム塩とベンゼン誘導体の配位子交換反応を行い、同時に対アニオンを導入することによって合成した。シクロペンタジエニル系ハーフメタロセニウム塩は、これらの塩もしくは異種金属の錯体に対して光照射下で配位子 (MeCN, P(OMe)₃ 等) を反応させることにより合成した。以上のうち、アレーン系物質の合成は遮光下で行った。得られた塩の安定性、熱物性、および配位子交換反応について検討を加えた。

【結果・考察】

いずれの系においても、エチル基以上の長さのアルキル基を環に導入することで、TFSI 塩は全てイオン液体化した。このことから、いずれの骨格も、良好なイオン液体形成能を有することがわかった。今回合成した塩は全て 18 電子則を満たす化合物であり、空気、水、有機溶媒に対して

は安定であった。ただしアレーン系物質は光分解性を示した。また、ハーフメタロセニウム塩の熱安定性は低いことがわかった。これは、フェロセン系イオン液体の熱安定性が高い (例: $[\text{EtCp}]_2\text{Co}][\text{TFSI}]$ の分解温度 $430\text{ }^\circ\text{C}$ (-3 wt%)) こととは対照的である。これは以下に示すように、配位子 (小分子) の脱離が原因である。一方、アレーンフェロセニウム塩は、ハーフメタロセニウム塩とフェロセニウム塩の中間的な熱安定性を有していた。

以下に、各物質系に関する代表的な結果を示す。

(a) アレーン系ハーフメタロセニウム塩 (X = TFSI)

中心金属が Mn、配位子が CO の誘導体を合成した。R = Et の塩は室温で液体であった。R = Me、H の塩は室温で結晶であり、R = Me の融点は $95\text{ }^\circ\text{C}$ 、R = H では融解以前に分解した。R = Et の塩の TG-DTA 測定を行った結果、分解点は $138\text{ }^\circ\text{C}$ (-3 wt%) であり、ここで CO 配位子 3 個分の脱離が認められた。

(b) シクロペンタジエニル系ハーフメタロセニウム塩 (X = TFSI, PF_6)

種々の配位子 ($\text{P}(\text{OMe})_3$, MeCN)、中心金属 (Fe, Ru)、および置換基を導入した一連の塩を合成した。 $[\text{RCpFe}(\text{MeCN})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2][\text{TFSI}]$ の場合、R = Et は室温イオン液体であったが、R = Me, H は固体であった。 $[\text{RCpFe}(\text{MeCN})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2][\text{PF}_6]$ (R = Et, Me) について DSC 測定を行った結果、R = Et の塩は、 $61.8\text{ }^\circ\text{C}$ で配向無秩序相への転移 ($\Delta S = 55.2\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$) を示し、 $92.9\text{ }^\circ\text{C}$ で融解した ($\Delta S = 7.2\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$)。この塩の分解温度は $149\text{ }^\circ\text{C}$ (-3wt%) であり、ここでアセトニトリルの脱離が開始した。R = Me の塩では $73.0\text{ }^\circ\text{C}$ に配向無秩序相への転移 ($\Delta S = 60.9\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$) が認められたが、その後、融解前に分解した。この系については、さらにアセトニトリルの配位子交換による物性転換を試みた。

(c) アレーンフェロセニウム塩 (X = TFSI, PF_6)

シクロペンタジエニル環のみ、アレーン環のみ、もしくは両方に置換基 (R = Et, Me) を導入した 3 種の誘導体を合成した。これらの塩の融点を、同じ置換基を持つフェロセニウム塩と比較した結果、同程度もしくは幾分高い融点を示すことが分かった。シクロペンタジエニル環側にのみ置換基を導入すると、分子形状がより球形に近くなるために配向無秩序相が出現し、高融点化と転移エントロピー (総和) の低下が認められた。例えば $[\text{EtCpFe}(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{TFSI}]$ の融点は $38.7\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\Delta S_{\text{total}} = 85.8\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ 、 $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Et})][\text{TFSI}]$ の融点は $48.7\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\Delta S_{\text{total}} = 18.9\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ となった。後者の分解点は $218\text{ }^\circ\text{C}$ (-3 wt%) であり、シクロペンタジエニル環よりもアレーン環が優先的に脱離していた。

室温で液体となった $[\text{EtCpFe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Et})][\text{TFSI}]$ について粘度測定を行った結果、アレーン環の導入は粘度増加を起こすことがわかった。例えばフェロセン系イオン液体 $[\text{Et}_2\text{fc}][\text{TFSI}]$ の粘度 ($25\text{ }^\circ\text{C}$) は $45.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$ だが、 $[\text{EtCpFe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Et})][\text{TFSI}]$ では $88.6\text{ mPa}\cdot\text{s}$ となった。

なお TFSI 塩は主に融解と結晶化を示すのみだったが、 PF_6 塩は多数の固相転移を示した。

1) 稲垣、持田、中村、桑原、第 2 回分子科学討論会、4A17 (2008); 持田、稲垣、金谷、齋藤、第 2 回分子科学討論会、4A18 (2008); 稲垣、持田、日本化学会第 89 春季年会、1E7-43 (2009).

2) 持田、稲垣、特願 2009-16117