

## アレーンルテニウム錯体を用いたイオン液体の開発

(神戸大院・理\*、神戸大・理\*\*)

○稲垣 堯\*、森 翔大朗\*\*、持田 智行\*

【序】近年、イオン液体の開発と機能化に関する研究が内外で盛んに行われている。イオン液体とは通常融点 100 °C 以下の塩を指し、分光学など基礎的な面から電解液や反応溶媒など応用面にわたって幅広く研究がなされてきた。イオン液体の多くはオニウム塩であるが、私たちは、フェロセン誘導体をはじめとする種々の有機金属カチオンがイオン液体を普遍的に与えることを明らかにしてきた[1]。

これらは金属を含む新しい機能性液体であり、オニウム骨格を持たず、従来のイオン液体では実現不可

能な特徴ある物性や反応性を示す。例えばフェロセニウム系イオン液体は磁性流体であり、磁場中での固液変化に伴い磁化率変化を起こす。アレーンフェロセニウム系およびハーフフェロセニウム系イオン液体[2]は種々の化学反応を起こし、物性転換を生じる。

このような背景を基に、本研究では多様な反応性を示すアレーンルテニウム錯体をカチオンとする塩に着目した。[(arene)Ru(L-L)L']X (L-L = ethylenediamine, 2,2'-bipyridine など)の化学式で示される錯体は、ケトンへの水素移動反応触媒や CO<sub>2</sub> をギ酸に変換する触媒として機能することが知られている。これらをイオン液体化することが出来れば、溶媒を兼ねた超高密度触媒となり、連続合成等への展開が期待できる。本講演では、Figure 1 に示したアレーンルテニウム錯体をカチオンとするイオン液体の合成、安定性、熱的性質、反応性について報告する。アレーン配位子としてはシメンおよびベンゼンを用いた。ここでは低融点化、低粘度化を実現するため、テトラアルキルエチレンジアミン誘導体 (RMe<sub>3</sub>en)を二座配位子(L-L)として用いた。また、物性・反応性の比較のために、チオエーテル系配位子を用いた錯体も合成した。チオエーテル系配位子は金属との配位力が比較的に弱いため、配位子交換反応の検討にも有用である。

【結果・考察】 目的の錯体は Scheme 1 に示すルートで合成した。ダイマー[(arene)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> に二座配位子を作用させると、ダイマーの開裂が起こり Cl 塩が生成する。続いてアニオン交換を行い、得られた PF<sub>6</sub> 塩を EtOH 又は MeOH から再結晶を行うことでアレーンルテニウム錯体を比較的高収率 (70-90%) で単離した。TFSA 塩は対応する PF<sub>6</sub> 塩と LiTFSA とのアニオン交換反応によって定量的収率で得られた。

得られた TFSA 塩の融点はアレーン配位子に大きく依存した。すなわちシメン体はほとんどが室

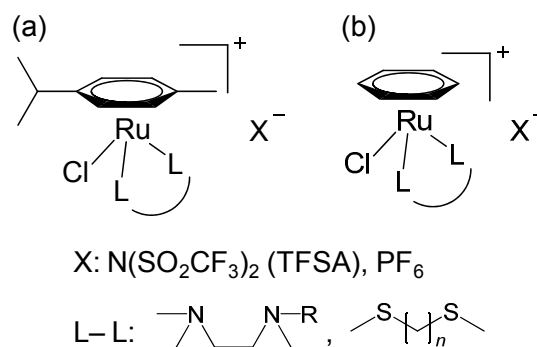
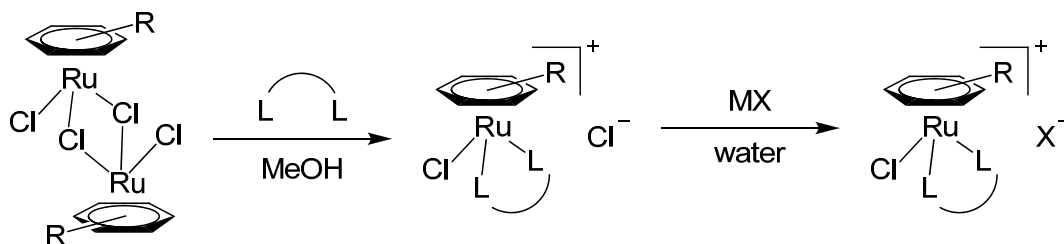


Figure 1. アレーンルテニウム錯体の一般式。

(a) Cymene 錯体, (b) Benzene 錯体。

温イオン液体となったが、ベンゼン体は極めて高融点であった。例えば L-L = EMe<sub>3</sub>en の場合、シメン体は室温液体であるのに対し、ベンゼン体は m.p. 164 °C であった。また PF<sub>6</sub> 塩はすべて結晶として得られた。このように TFSA アニオンの使用と、環へのアルキル基の導入が低融点化に大きく寄与することがわかった。

得られたルテニウム系錯体はすべて酸素や光に安定であり、熱安定性にも優れていた。例えばシメン体の TFSA 塩(L-L = Me<sub>4</sub>en)の分解温度は 175 °C (-3wt%) であり、鉄系錯体からなるイオン液体の欠点であった低熱安定性 [3]が回避されている。



Scheme 1. アレーンルテニウム錯体の合成スキーム

[(cymene)RuCl(Me<sub>4</sub>en)]PF<sub>6</sub> については単結晶が得られたため、X 線構造解析により分子構造を明らかにした (Figure 2)。この分子では Ru が不斉中心となり、光学異性体が 1 : 1 で含まれるラセミ結晶が得られた。アレーン環の上から観察するとイソプロピル基と Cl が重なる配置となっていた。なお反応生成物にはエチレンジアミン部位の Et 基の置換位置が異なる立体異性体 (ジアステレオマー) も含まれていたが、再結晶により、Et 基が Cl 配位子と同一側に置換した錯体が純物質として得られた。このジアステレオマーが優先的に生じるのは、アレーン環とアルキル基の間の立体障害のためと考えられる。

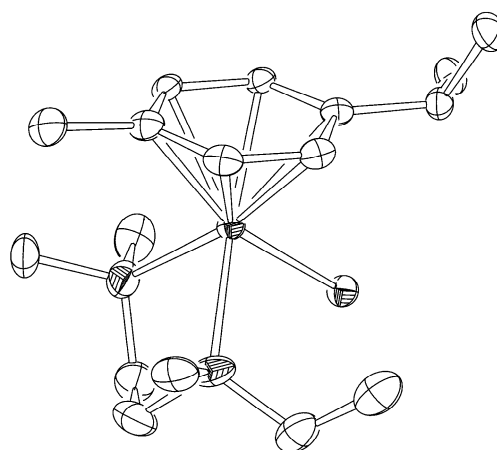


Figure 2. [(cymene)RuCl(EtMe<sub>3</sub>en)]PF<sub>6</sub> のカチオンの分子構造

チオエーテル系配位子 bis(alkylthio)methane ( $n = 1, 3$ ) を用いた場合には、金属-配位子間でそれぞれ 4 員環、6 員環のキレート環を持つ錯体が生成した。アルキル鎖長に対して生成したキレート環の安定性が変化したため、生成物の反応条件依存性についても検討した。

講演では、これらのアレーンルテニウム錯体が示す特徴的な反応性についても述べる。

[1] T. Inagaki, T. Mochida, *Chem. Lett.*, **39**, 572 (2010); [2] 稲垣、持田、第 3 回分子科学討論会、1B02.