

ルテニウム錯体からなるイオン液体の合成と触媒反応

(神戸大院・理)

○稲垣 堯、安部 健一、持田 智行

【序】近年多くのイオン液体が開発され、様々な用途を指向した応用研究が多数なされている。イオン液体とは、融点が 100 °C 以下の塩であり、不揮発性、不燃性、高イオン伝導性や、目的に合わせた分子設計が可能である等の有用な特徴を持っている。一方、我々はこれまでに非オニウム骨格からなるイオン液体として、メタロセニウム系カチオンからなるイオン液体を開発してきた。これらは特徴ある磁性流体となるほか、化学反応性の観点からも興味ある性質を示すことを報告した[1]。

有機金属錯体は触媒能の観点からも重要な分子である。中でもアレーン環を含むルテニウム錯体は、ギ酸を水素源とする水素移動反応の触媒となることで知られている[2]。これらの触媒反応は水溶液中、穏和な条件下で行われており、低環境負荷反応触媒として注目されている。さらに、ルテニウム触媒は、水素源であるギ酸を CO₂ と H₂ から合成する触媒ともなる [3]。

本研究ではこうした点に着目し、アレーンルテニウム錯体のイオン液体化を試みた。錯体触媒をイオン液体化できれば、液-液不均一反応、分離精製の簡素化など、合成手法の上でも多様な展開が期待される。

ここでは低融点化、触媒能の向上、安定性の向上の 3 項目の最適化を目指した分子設計を行った (Fig. 1)。アレーン環としてブチルペンタメチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼン、二座配位子(L-L)としてアミノピリジン誘導体(ampy)、エチレンジアミン誘導体(C6-en)、単座配位子(L')として Cl、HCOO、H を用いた。アニオンには TFSA

(bis(trifluoromethanesulfonyl)amide) を使用した。これらの錯体の合成法、熱物性、および水素移動触媒反応について報告する。

【実験】[(η⁶-arene)RuCl₂]₂ と二座配位子(L-L)を EtOH 中で反応させることで、錯体の Cl 塩を合成し、KPF₆ を用いてアニオン交換反応を行うことにより、クロリド錯体 (L' = Cl) の PF₆ 塩を合成した。この段階で再結晶を行ったのち、さらに水/MeOH 混合溶媒中で LiTFSA を用いてアニオン交換反応を行うことで、目的の TFSA 塩 **1(Cl)**–**4(Cl)** を合成した (Scheme 1)。得られた塩は分液操作と真空加熱乾燥によって精製した。**1(Cl)**、**4(Cl)** に対して Ag₂SO₄、HCOONa、LiTFSA を順次反応させることにより、ギ酸錯体 **2(HCOO)**、**4(HCOO)** を合成した。触媒反応として、シクロヘキサノンを経由してシクロヘキ

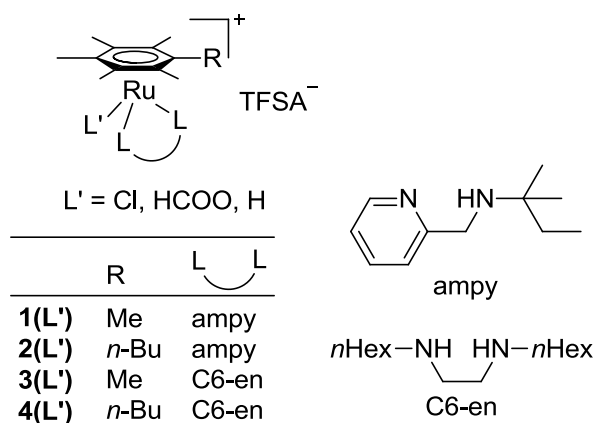
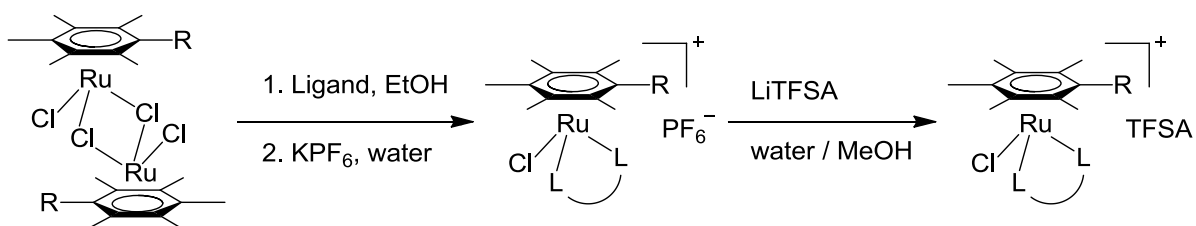


Figure 1. Chemical formulas of the Ru ILS [(η⁶-arene)Ru(L')(L-L)]TFSA investigated in this study.



Scheme 1. Preparation of ionic liquids **1(Cl)**–**4(Cl)**.

サノールへと変換する反応を検討した。ここではギ酸イオンを含む水層と有機相（シクロヘキサノン + イオン液体）の二層系で反応を行い、70 °C で 10 時間反応を行った後、ヘキサン又はペンタンで反応生成物のみを抽出し、¹H NMR によって変換率を求めた。水層には pH 4.0 の HCOONa/HCOOH 水溶液または pH 7.0 の HCOONa 水溶液を用いた。触媒：基質：HCOO⁻の比率は 1：200：6000 とした。

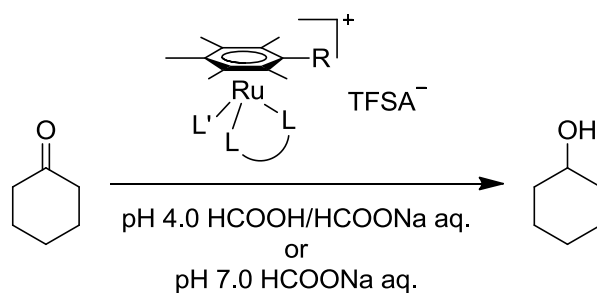
【結果と考察】アレーンルテニウム錯体 **1(Cl)**–**4(Cl)**は、いずれも室温で高粘度のイオン液体であり、光、熱、空気に対して安定であった。対応するギ酸錯体 **2(HCOO)**、**4(HCOO)**もイオン液体となった。ただし前者は容易に CO₂ の脱離を起こし、ヒドリド錯体 **2(H)**に変化した。

シクロヘキサノンとシクロヘキサノールへと変換する水素移動反応 (Scheme 2) を対象として、

これらのイオン液体の触媒活性を調べた。反応は、ギ酸イオンを含む水層と有機相（シクロヘキサノン + イオン液体）の二層系で行った。**2(Cl)**および**4(Cl)**は、pH や二座配位子の種類にかかわらず低活性であり、変換率は 6% 程度であった。これは、疎水的なイオン液体中では、反応中間体であるアクア錯体[(η⁶-C₆Me₆)Ru(H₂O)(L_n)]²⁺が生成する過程が不利であるためと考えられる。

そのため、より活性種に近い **2(H)**および**4(HCOO)**を触媒に用いることとした。その結果、大幅に変換効率が改善され、pH 4.0 の条件下では、変換率がそれぞれ 89%、36%となった。前者は類似のアレーンルテニウム錯体を用いた均一系反応と同程度の高い値である[2]。なお反応終了後はイオン液体と水層が相分離した状態にあり、ヘキサンを加えて三層系とし、混合攪拌することで生成物を簡便に抽出できた。同様に、触媒のリサイクルも容易であった。

本研究では以上のように、適切な分子設計を施すことで、有用な触媒能を持ち、生成物の分離精製も簡便な金属錯体系イオン液体が開発できることを示した。



Scheme 2. Hydrogen transfer reaction.

[1] (a) T. Inagaki, T. Mochida, *Chem. Lett.*, **39**, 572 (2010), (b) Y. Funasako, T. Mochida, T. Inagaki, T. Sakurai, H. Ohta, K. Furukawa, T. Nakamura, *Chem. Commun.*, **47**, 4475-4477 (2011). [2] Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara, H. Arakawa, K. Kasuga, *J. Mol. Catal. Chem.*, **195**, 95-100 (2003). [3] Z. Zhang, S. Hu, J. Song, W. Li, G. Yang, B. Han, *ChemSusChem*, **2**, 234–238 (2009).