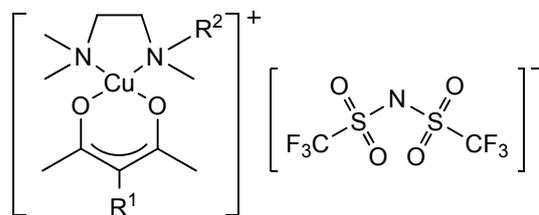


## 外場応答性を示す遷移金属イオン液体の合成と物性

(神戸大院理) ○舟浴佑典、持田智行

【序】イオン液体とは、融点が 100 °C 以下の塩のことを指し、難燃性、難揮発性、高導電性といった興味深い性質を示すことから、広く研究がなされている。また近年では、構成イオンに金属を導入することで、磁性や光学特性、酸化還元能を付与した機能性イオン液体の開発も盛んに行われている。当研究室でもこれまで、メタロセン系金属錯体をカチオンとして用いることで、特徴的な磁気応答物性を示すイオン液体を実現してきた<sup>1,2)</sup>。このように、遷移金属錯体を液化することで、新たな機能性を有する液体材料が実現可能となる。

こうした観点から、今回ソルバトクロミズムを示すことで知られる遷移金属錯体の塩に着目した。これらの塩を液化すると、金属部分への溶媒・気体分子の脱着や配位環境の歪みに応じ、色や融点、磁性などの物性変化を起こす液体が生成すると期待される。本研究では、こうした多重応答性液体の実現を目的として、直鎖アルキル基を導入したジアミン・ジケトナート銅錯体のカチオンと TFSA アニオンを組み合わせさせた塩 (Fig. 1) を合成した。これらの熱物性評価を行い、溶媒蒸気に対する応答性と熱物性変化について検討を加えた。本系は、種々の蒸気に応答してベイポクロミズムを示す液体となった。



**Cu01:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Me  
**Cu04:** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = <sup>n</sup>Bu  
**Cu44:** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = <sup>n</sup>Bu

Fig. 1. 銅錯体カチオンを有するイオン液体の構造式.

### 【結果・考察】

#### 1. 合成と基本物性

目的の塩は、対応するジアミン、ジケトナート配位子と硝酸銅三水和物をエタノール中で混合し、LiTFSA とアニオン交換を行うことで、暗紫色の液体もしくは固体として得られた。得られた塩は全て大気中で十分安定であり、水やヘキサン、エーテルなどの非極性有機溶媒には不溶、ジクロロメタン、アルコール、アセトンなどの極性有機溶媒に易溶であった。

DSC 測定の結果、**Cu04** は結晶化せずガラス転移 ( $T_g = -48.8$  °C)のみを示した。一方、**Cu01**、**Cu44** はそれぞれ 94.7 °C、59.6 °C で融解した。**Cu04** について粘度測定を行ったところ、25 °C における粘度は 1188 mPa s であり、[ブチルメチルイミダゾリウム][TFSA] (49 mPa s) と比較して 10 倍以上高粘度であった。

#### 2. ベイポクロミズム特性

これらのイオン液体は、有機溶媒蒸気下でベイポクロミズムを示した。**Cu04** は、単体では暗紫色の液体だが、ドナー数の異なる有機溶媒蒸気を吸収することで、紫色から青緑色まで色調が変化した (Fig. 2)。これは、金属部分に溶媒分子が配位したためである。色調変化に必要な時間は数秒から数十時間であり、蒸気圧の高い溶媒ほど短時間となる傾向にあった。こ

の色変化は可逆であり、大気中で数日放置すると溶媒分子が脱離し、元の暗紫色へと戻った。

**Cu04** と DMSO 蒸気の組み合わせについて、一定時間ごとに秤量操作を行い、溶媒付加量をモニタリングした。結果、イオン液体に対して DMSO の量がおよそモル比 2 当量までは一定の重量増加を示し、それ以上ではより緩やかな重量増加が見られた。これは、まず溶媒分子が金属の上下に配位した六配位種が生成し、さらに溶媒蒸気を吸うことで、六配位種と溶媒分子の混合物が生成していることを示唆している。

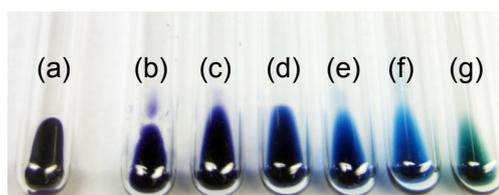


Fig. 2. (a) **Cu04** 単体, および(b) アセトニトリル, (c) アセトン, (d) MeOH, (e) DMF, (f) DMSO, (g) ピリジン蒸気を 2 当量吸収した状態の写真。

### 3. 溶媒付加前後の熱物性

0–4 当量の DMSO 蒸気を吸収した **Cu04** について、DSC 測定により、溶媒付加前後での熱物性変化を検討した。イオン液体単体は降温過程で結晶化せず、ガラス転移のみを示したが、溶媒を 1 当量以上吸収した試料は昇温過程で結晶化を起こし、室温付近 (6–24 °C) で融解した (Fig. 3)。すなわち、溶媒蒸気の付加によって、液体から結晶への相変化が起こるようになった。これは溶媒付加により、液体の粘度が低下したためである。なお DMSO が 4 当量含まれた試料では、昇温時に全体が結晶化した後、DMSO の融解ピークとイオン液体の融解ピーク

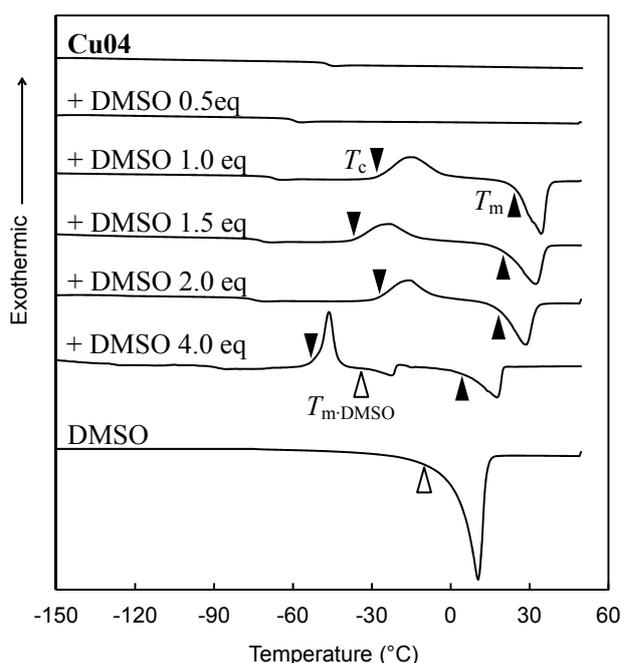


Fig. 3. **Cu04** 単体, DMSO 単体, および DMSO 蒸気を吸収した **Cu04** の DSC 曲線 (昇温過程)。

が個別に観測された (Fig. 3)。このことは、この液体が六配位錯体と DMSO の混合物であることを支持している。また、溶媒付加体のガラス転移点および融点は、溶媒の増加に伴って低下する傾向にあった。

一方 **Cu44** では、溶媒付加によって、融点が 59.6 °C の固体から液体 ( $T_g = -83.9$  °C) に変化した。すなわち室温では、色変化とともに、結晶から液体への相変化が認められた。

以上のように、キレート配位子を有する銅錯体を液化することで、溶媒蒸気の脱着によって色変化および相挙動変化を示すイオン液体が実現した。

### 【文献】

- 1) T. Inagaki, T. Mochida, *Chem. Lett.* **39**, 572–573 (2010).
- 2) Y. Funasako, T. Mochida, T. Inagaki, T. Sakurai, H. Ohta, K. Furukawa, T. Nakamura, *Chem. Commun.*, **47**, 4475–4477 (2011).