

鉄カルボニル錯体からなるイオン液体の合成とその化学反応性

(神戸大院・理)

○稲垣 堯、持田 智行

【序】近年、多くのイオン液体が開発され、それらの機能性に関する研究が盛んに行われている。イオン液体は融点が 100 °C 以下の塩と定義され、難揮発性、難燃性、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などの特徴を持っている。そのため、電解液や溶媒、機能性物質として盛んに研究がなされている。しかしながら、イオン液体を構成するカチオンとしては、イミダゾリウムやアンモニウムなどのオニウム系がほとんどである。一方、私たちは最近、非オニウム骨格からなる系として、メタロセン系金属錯体をカチオンとするイオン液体の開発を進めてきた。これらは金属を含む非オニウム系イオン液体であり、特徴ある磁気応答性や化学反応性を示す[1]。

有機金属錯体は興味深い反応性を示す物質群である。なかでも、Cp 環とカルボニル配位子を有する鉄錯体 $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{L}]\text{X}$ は最も広く研究されている錯体の一つである。そこで本研究では、鉄カルボニル錯体からなるイオン液体 (Fp 系イオン液体) の開発を試みた。これらの鉄カルボニル錯体はシンプルな分子構造を有しており、かつ、種々の化学反応、物性転換が期待される物質群である。本研究では、Fig. 1 に示した鉄カルボニル錯体 $[(\eta^5\text{-ring})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}](\text{TFSA})$ を対象とし、これらの合成法、熱物性、無溶媒反応に関する検討を行った。

【結果・考察】Fp 系イオン液体 **1(L)**–**3(L)** は、目的とするカチオンを含む BF_4 塩と LiTFSA のアニオン交換によって合成した。これらの塩は空気に対して安定であったが、光には若干不安定であった。融点、ガラス転移点、融解エンタルピー変化、融解エントロピー変化を Table 1 に示す。アルキル基を有する **1(1-pentene)** (m.p. 17.4 °C) は融点が低く、室温イオン液体であった。一方、他の多くの塩はアルキル基を持たず、分子内の運動自由度が低いにもかかわらず、融点 100 °C 以下のイオン液体となった。フェロセニウム系イオン液体に続き、これらの単純な錯体がイオン液体を与えたことから、有機金属錯体のカチオンはイオン液体の構成要素として一般性を有していると考えられる。

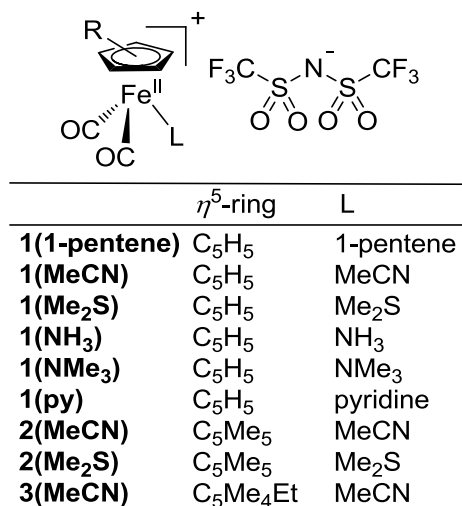


Figure 1. Chemical formulas of the Fp ILs $[(\eta^5\text{-ring})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]\text{TFSA}$ investigated in this study.

Table 1. Melting point and glass transition temperature of **1(L)–3(L)**.

	T_m (°C)	T_g (°C)	ΔH_m (kJ mol ⁻¹)	ΔS_m (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
1(1-pentene)	17.4	-62.8	17.5	59.4
1(MeCN)	45.7	-69.9	23.6	73.6
1(Me₂S)	64.9		9.8	28.7
1(NH₃)	101.3		12.1	32.1
1(NMe₃)	84.7		0.1	2.8
1(py)	59.2		29.5	88.1
2(MeCN)	47.5		28.0	86.7
2(Me₂S)	132.3		10.6	26.2
3(MeCN)	33.5	-71.1	33.2	107.3

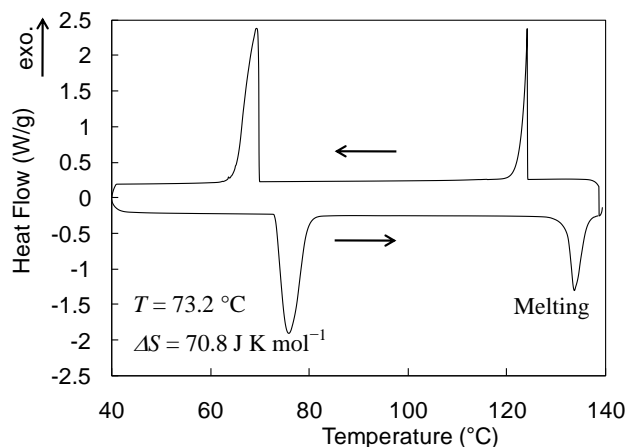


Figure 2. DSC trace of **2(Me₂S)**.

運動自由度を持たない配位子(L = MeCN, Me₂S, NH₃, NMe₃, py)を持つ系では、MeCN 錯体が最も低融点であった。これは、棒状分子である MeCN が錯体の対称性を大幅に低下させるためと考えられる。また、**1(MeCN)**と **2(MeCN)**が同程度の融点を示した点は特徴的である。これは、フェロセニウム系イオン液体では多メチル化で融点が大幅に上昇することとは対照的である。一方、**1(Me₂S)** (m.p. 64.9 °C) と **2(Me₂S)** (m.p. 132.3 °C)では、多メチル化によって融点が増加した。これらの結果は、配位子 L の分子形状で融点を支配する要因が変化することを示している。**2(Me₂S)**の高融点化はカチオンの対称性変化に起因すると考えられる。DSC 測定の結果、**1(Me₂S)**では通常の融解ピークが観測されるのに対し、**2(Me₂S)**では融解エントロピーが比較的小さく ($\Delta S = 26.2 \text{ J K mol}^{-1}$)、より低温で大きな固相転移ピーク ($\Delta S = 70.8 \text{ J K mol}^{-1}$)が観測された (Fig. 2)。この結果は、**2(Me₂S)**では分子運動の激しい結晶相 (柔粘性結晶に類似した状態) が安定化され、高融点化したことを示唆している。このように対称性が高い分子が無秩序相への転移を伴って高融点化する傾向は、フェロセン系イオン液体でも確認されている。

これらのイオン液体の化学反応性についても検討した。**1(MeCN)**を 60 °C で NH₃ ガスに曝すと気体分子を吸収し、配位子交換反応が進行した。この反応は無溶媒条件下で進行し、進行に伴い液体から固体へと物性転換が起こった。NH₃ ガス以外にも Me₂S 蒸気なども反応し、配位子交換を起こすことが分かった。**1(1-pentene)**でも同様の反応が見られた。このように、本系は化学反応性を有するイオン液体であることが示された。

以上のように今回、単純なピアノスツール型鉄カルボニル錯体を用いて、イオン液体を実現した。長鎖アルキルを持たない塩でも融点が 100 °C 以下となった点は特徴的である。これは分子の低対称性が一因と考えられる。

[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).