

光応答性を有するルテノセン錯体の合成と物性： 配位高分子とイオン液体の相互転換

(神戸大院・理) ○舟浴佑典、森翔大朗、持田智行

Preparation and properties of photo-responsive ruthenocenium ionic liquids exhibiting reversible liquid–solid transformation

(Kobe Univ.) ○Yusuke Funasako, Shotaro Mori, Tomoyuki Mochida

【序】当研究室では、メタロセン類をカチオンとするイオン液体の開発を行ってきた。これらは、磁性、酸化還元特性、反応性といった金属錯体由来の性質を示す機能性液体である。本研究では、シクロペンタジエニル(Cp)ルテニウム錯体に注目した。Cpルテニウム錯体は特徴的な光反応性を示す。すなわち、サンドイッチ型錯体 $[\text{CpRu}(\text{arene})]^+$ にアセトニトリル中で紫外光を照射すると arene 配位子が脱離し、ニトリル配位錯体 $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]^+$ を与える。また、この錯体は arene 配位子共存下で加熱することにより、元のサンドイッチ型錯体へと戻る性質がある¹⁾ (Fig. 1a)。私たちは最近、こうした反応性を利用すれば、光・熱による可逆な配座変換が可能な錯体系物質を実現できることを見出した²⁾。本研究ではこの方法をさらに発展させ、光・熱による配座変換が期待されるイオン液体 (**1**, **2**) を設計した (Fig. 1b)。これらの Cpルテニウム錯体はサンドイッチ型錯体であるが、光照射によって配位子を解離させることで、配位子あるいはアニオンに含まれるニトリル基が金属に配位した錯体に転換すると期待される。これらの錯体の合成、物性、および光反応性について検討した。

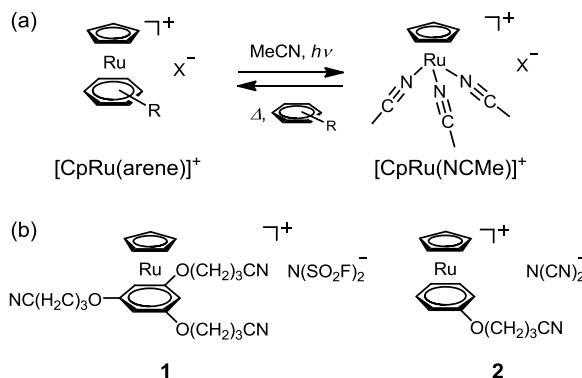


Fig. 1. (a) Cpルテニウム錯体の光・熱による配座変換. (b) 本研究で合成した錯体の構造式.

【結果・考察】

1. 合成と基本物性

サンドイッチ型錯体 **1** は、 $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]\text{PF}_6$ と arene 配位子の混合物をアセトニトリル中、 90°C で加熱したのち、アニオン交換することによって合成した。この物質は無色のイオン液体 (融点 72°C の固体) として得られ、一度融解すると融点以下でも液体として存在した。

一方、合成条件を変えると、イオン液体ではなく、同じ組成を持つ黄色固体 (**1'**) が生成した。 $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3][\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]$ と三置換 arene 配位子のジクロロメタン溶液を室温で反応さ

せると、短時間で **1'** が沈殿した。**1** は極性有機溶媒に易溶であったが、**1'** はアセトニトリル以外の多くの極性有機溶媒に不溶であった。**1'** の IR スペクトルでは、CN 伸縮振動 (2247 cm^{-1}) および C=C 伸縮振動 (1530 cm^{-1}) のピークが **1** に比べ $30\text{--}60\text{ cm}^{-1}$ 高波数シフトしていた。UV-vis 吸収スペクトルでは 370 nm 付近に新たな吸収バンドが認められた。これらの変化は、**1'** がニトリル配位型の配位高分子であることと矛盾しない。なお、ニトリル配位型錯体をアセトニトリルに溶解させると、原料の $[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3][\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]$ が再生した。

このように、反応条件によってサンドイッチ型錯体、ニトリル配位型錯体を選択的に合成可能であった。これは、前者が熱力学的安定生成物、後者が速度論的安定生成物であることが原因である。

2. 光反応性

サンドイッチ型錯体 **1** の光応答性を検討した。**1** を液体状態で石英板にはさんで紫外光を照射すると、表面に近い部分から徐々に黄色に着色し、最終的には全体がフィルム状の黄色固体に変化した。IR スペクトルおよび UV-vis 吸収スペクトルより、この固体はニトリル配位型錯体 **1'** と同定され、反応はほぼ定量的に進行していることが明らかとなった。この固体は $85\text{ }^\circ\text{C}$ で 1 時間加熱することで、元の **1** へと定量的に戻った (Fig. 2)。以上のように、光と熱によって、イオン液体と配位高分子の間で可逆な相互転換を起こす錯体系物質が実現した。

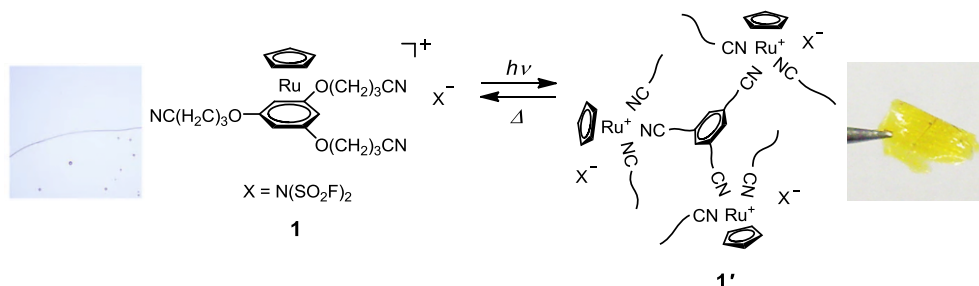


Fig. 2. 光、熱によるサンドイッチ型錯体 **1** (無色イオン液体) とニトリル配位型錯体 **1'** (黄色配位高分子) の相互変換。

サンドイッチ型錯体 **2** についても同様に検討を加えた。この物質の場合には、生成物が一次元系の配位高分子になると期待される。

【文献】

- 1) B. M. Trost, C. M. Older, *Organometallics*, **21**, 2544–2546 (2002).
- 2) S. Mori, T. Mochida, *Organometallics*, **32**, 283–288 (2013).