

フェロセン系混合原子価錯体からなるイオン液体の合成と物性

(神戸大院・理) 濱田将太、○持田智行

Synthesis and properties of ferrocenium ionic liquids containing mixed-valent cations

(Kobe Univ.) Shota Hamada, ○Tomoyuki Mochida

【序】 フェロセンが二個連結した錯体（ビフェロセン、ビフェロセニレン）の一電子酸化塩は、 Fe^{3+} 、 Fe^{3+} のイオンを一個ずつ含む代表的な混合原子価化合物である。これらの固体における原子価互変異性については、電子の局在・非局在の観点から詳しい検討がなされてきた。ビフェロセンの塩では、高温で早い電子移動に基づく平均原子価状態、低温で局在原子価状態がしばしば観測される。一方、ビフェロセニレンの塩（Fig. 1）は、低温まで平均原子価状態を与える傾向がある。

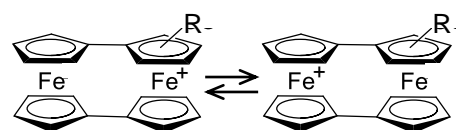


Fig. 1. ビフェロセニレンのカチオンにおける原子価互変異性

私たちの研究室では、フェロセンなどの金属錯体をイオン液体化し、その液体物性を明らかにしてきた。イオン液体とは、カチオン・アニオンのみで構成された低融点（100 °C 以下）の塩であり、近年注目されている物質群である。本研究では、ビフェロセニレンをカチオンとするイオン液体（Fig. 2a）を合成し、その熱物性と極性について検討を加えた。第一の興味は、分子量の大きい2核錯体のイオン液体化が可能かを検証する点にある。第二の興味は、混合原子価イオン液体の実現にある。固相中とは異なり、液相中では非対称分子でも原子価互変異性を起こしうる。互変異性体の分布が温度変化すると、構成分子の双極子モーメントの平均値が変化することになり、「溶媒極性が温度変化する液体」が実現する。

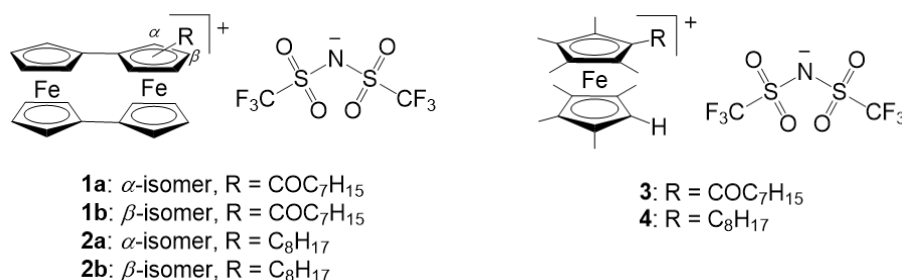


Fig. 2. (a) ビフェロセニレニウム TFSA 塩、および (b) フェロセニウム TFSA 塩の構造式.

【実験】 中性のビフェロセニレン誘導体は、ほぼ文献¹⁾の方法に従って合成した。得られたビフェロセニレン誘導体を AgTFSA で酸化することにより、一置換ビフェロセニレニウム TFSA 塩(1a–b, 2a–b)を合成した。これらは室温付近に融点を持つ暗緑色結晶であった。再結晶によって精製を行った。比較のため、単核錯体の TFSA 塩(3, 4)も同様に合成した。

【結果と考察】

1. 熱物性

得られた塩の融点、ガラス転移温度、および分解温度を Table 1 に示した。全ての塩は融点が 25–40 °C のイオン液体であり、単核の TFSA 塩 (**3**, $T_m = 16.9$ °C) よりも高融点であった。極性置換基を有するオクタノイル体 (**1a**, **1b**) は、オクチル体 (**2a**, **2b**) に比べて 10 K 程度高融点であった。いずれの塩も固相転移を示さず、融解後は冷却してもガラス転移のみが観測された。オクタノイル体とオクチル体のガラス転移温度は、それぞれ約 -45 °C と約 -65 °C であった。 T_m/T_g は 1.4 であり、 $T_m/T_g \approx 3/2$ となる経験則とほぼ合致した。オクタノイル体とオクチル体の熱分解温度は、それぞれ約 70 °C と約 130 °C であった。前者が熱的に不安定なのは、電子求引性置換基が存在するためである。

Table 1. ビフェロセニレニウムTFSA塩の融点 (T_m)、ガラス転移温度 (T_g)、分解温度 (T_{dec}).

Compound	T_m (°C)	T_g (°C)	T_{dec} (°C)
1a	37.6	-46	71
1b	38.9	-45	70
2a	25.4	-66	123
2b	28.6	-63	132

2. 溶媒極性

これらのイオン液体における溶媒極性パラメーター (E^N_T 値) の温度依存性を検討した。 E^N_T 値は、Reichardt 色素の溶液中での分子内電荷移動吸収波長 (λ_{max}) から算出される溶媒極性パラメーターである。温度の上昇に伴い、全ての塩の E^N_T 値が減少した (Fig. 3)。これは溶媒極性が高温で低下していることを示す。特にオクタノイル体の温度変化は顕著であり、-40 から 60 °C での E^N_T の変化幅はオクチル体および単核の塩の数倍以上となった。このように、溶媒極性が顕著に温度変化する液体が実現した。この現象は、互変異性体の分布の温度変化に基づくと考えられる。オクタノイル体は極性分子であるため、低温ではより安定な (極性の大きい) 互変異性体の比率が大きい。高温では分布が平均化するため、分子の双極子モーメントの平均値が減少し、溶媒極性が低下することとなる。Kamlet-Taft パラメーター (α , β , π^*) の温度変化を検討した結果、オクタノイル体では π^* が顕著に温度変化することが分かった。この結果も溶媒極性の変化を支持している。

これらの塩で可視・近赤外領域に現れる原子価間電荷移動遷移 (IVCT) 吸収の温度変化を測定した結果、アシル体では明確な温度変化が認められた。すなわち、この液体はサーモクロミック液体とみなせる。無置換体のビフェロセニレンの塩は Class III の混合原子価錯体とされているが、この結果はアシル体が Class II の混合原子価錯体であることを示すものである。これは上述の溶媒極性の温度変化の機構と矛盾しない。

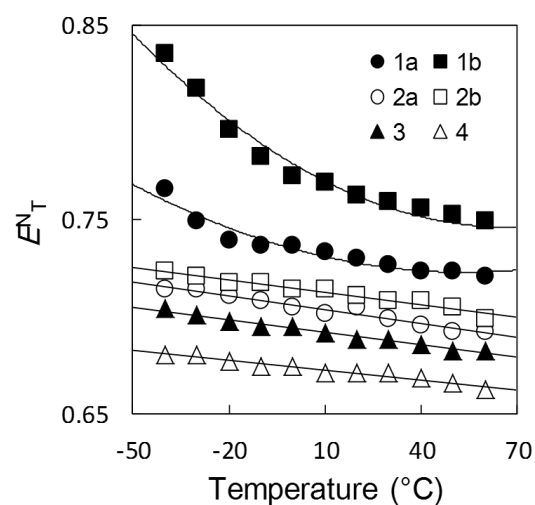


Fig. 3. E^N_T 値の温度依存性.

【文献】 1) R. Breuer and M. Schmittel, *Organometallics*, **31**, 1870–1878 (2012).