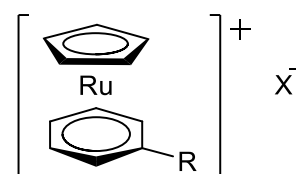


サンドイッチ型ルテニウム錯体系イオン液体の合成と物性
(神戸大院・理) ○小紫愛菜, 持田智行

Synthesis and properties of ionic liquids containing sandwich-type
ruthenium complexes

(Kobe Univ.) ○Aina Komurasaki, Tomoyuki Mochida

【序】イオン液体とは融点 100 °C 以下の塩であり、不揮発性、不燃性、高イオン伝導性などの特徴を持つことで注目されている。物質系としては、イミダゾリウムカチオンと TFSA (bis(trifluoromethanesulfonyl)amide) アニオンを組み合わせた系が主流であるが、当研究室では、カチオンに金属錯体を含んだイオン液体の開発を進めてきた。本研究では、Cp およびアレーン配位子を有するサンドイッチ型ルテニウム錯体をカチオンとするイオン液体



- [1]TFSA (R = C₄H₉, X = TFSA)
[1]FSA (R = C₄H₉, X = FSA)
[2]FSA (R = OCH₂OCH₃, X = FSA)
[3]FSA (R = SCH₂SCH₃, X = FSA)

体 (右図) を合成した。ここでは直鎖アルキル基およびエーテル基、チオエーテル基をカチオンに導入し、その熱物性に対する効果を検討した。一般的には、イオン液体のカチオンにエーテル基を導入すると、液体が低粘性化、低融点化する場合が多い¹⁾。また、チオエーテル基を導入すると高密度化、高粘度化、ガラス転移温度の低下が起こる傾向がある²⁾。アニオンとしては、TFSA および FSA (bis(fluorosulfonyl)amide) を用いた。後者のアニオンは、高密度、低粘度のイオン液体を与えることが知られている。合成した液体の溶媒極性および屈折率についても検討を加え、置換基の効果を検討した。

【実験】[CpRu(NCCH₃)] [PF₆] と置換ベンゼンをアセトニトリル中で 90 °C で反応させ、その後 KFSA あるいは LiTFSA を用いてアニオン交換することにより、目的物を得た。これらの錯体の溶媒極性、粘度、屈折率 (n_D) を測定した。溶媒極性パラメーター (E^N_T , π^* , α , β) は、液体中でのソルバトクロミック色素の吸収極大波長から求めた。屈折率はアッペ屈折計で測定した。[1][PF₆]、[2][PF₆] については室温および低温で X 線構造解析を行った。

【結果と考察】合成したイオン液体の熱物性および溶媒極性のパラメーターを Table 1 に示した。[1]TFSA および [1]FSA はともに室温で無色の液体として得られた。これらは冷却しても結晶化せず、低温でガラス転移を示した。一方、[2][FSA] は融点 33.5 °C の無色固体として得られた。これはエーテル基の導入で低粘度化し、結晶化が起こりやすくなったためと考えられる。また [3][PF₆]、[3][FSA] は褐色液体として得られた。

これらのイオン液体と [(EtCp)₂Co][TFSA] ($E^N_T = 0.541$) の溶媒極性を比較した。Ru 錯体の E^N_T 値は 0.51–0.53 となり、骨格の非対称性が大きいにもかかわらず、[(EtCp)₂Co][TFSA] より若干小さい値となった。この値は、分子性溶媒のシクロヘキサノールと同程度である。分極率を反映するパラメーターである π^* 値は 0.965–0.984 であった。この値は [(EtCp)₂Co][TFSA] の値 (1.184) より若干小さかった。 α 、 β はそれぞれ水素結合供与能、受容能を反映するパラメーターであり、イオン液体では一般

に、それぞれカチオン、アニオンに依存する。合成したイオン液体では、 α 値については若干のカチオン依存性がみられたが、 β 値のアニオン依存性はみられなかった。 β 値は [1][FSA]よりも [2][FSA]の方が大きく、これは後者がエーテル基を含み、水素結合受容能が高いためと考えられる。

Table 1. ルテニウム錯体系イオン液体の融点、ガラス転移温度、溶媒極性パラメーター

	T_m (°C)	T_g (°C)	E^N_T	π^*	α	β
[1][TFSA]	–	–74	0.513	0.984	0.378	0.332
[1][FSA]	–	–82	0.511	0.965	0.390	0.406
[2][FSA]	33.5	–	0.528	0.984	0.490	0.546

これらのイオン液体の 25 °C での粘度は、[1][TFSA]が 136.6 mPa s、[1][FSA]が 90.8 mPa s、[2][FSA]が 338.4 mPa s であり、イミダゾリウム系イオン液体 ([Bmim][TFSA] : $\eta_{25^\circ\text{C}} = 45$ mPa s)よりかなり高粘度であった。[1][FSA]は[2][TFSA]より低粘度であり、これは FSA が低粘度の液体を与えやすい傾向と一致する。[2][FSA]は[1][FSA]より高粘度であったが、これはエーテル基が極性置換基であることにおそらく由来する。

Table 2 に、合成したイオン液体の屈折率 (n_D)を示した。 $n_D = 1.50\text{--}1.55$ であり、イミダゾリウム系イオン液体($n_D \sim 1.4$)より値は大きかったが、高屈折率液体 ($n_D > 1.6$)ではなかった。屈折率は分子密度にほぼ対応しており、[2][FSA]が最も高屈折率であった。[1][FSA]は[1][TFSA]より高屈折率であったが、これは前者がより高密度となるためである。いずれの液体においても、高温では屈折率が減少した。

Table 2. ルテニウム錯体系イオン液体の屈折率 (n_D)

	20 °C	30 °C	40 °C
[1][TFSA]	1.5085	–	–
[1][FSA]	1.5401	1.5372	1.5343
[2][FSA]	1.5458	1.5429	1.5400

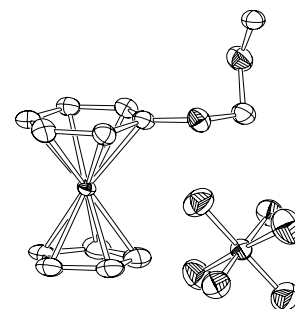


Fig. 1. [2]PF₆ の結晶構造 (100 K)

PF₆ 塩について X 線結晶構造解析を行い、分子構造を確認した。[2][PF₆]の 100 K での分子構造を Fig. 1 に示した。エーテル置換基は折れ曲がり構造をとっていた。この塩は 184 K で相転移を起こし、それ以上の温度では分子が激しくディスオーダーしていた。一方、[1][PF₆]では室温でもディスオーダーはみられなかった。

現在さらに、置換基を伸長あるいはフッ素化した錯体の合成・物性についても検討を加えている。

- 1) S. Tang, G. A. Baker, H. Zhao, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 4030–4066(2012).
- 2) D. Almantariotis, T. Gefflaut, A. A. H. Pádua, J. Y. Coxam, M. F. Costa Gomes, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 3608–3617(2010).