

2P075

## 小分子吸着能を示す 16 電子ハーフルテノセン系イオン液体の開発

(神戸大院・理) ○山崎翔太、持田智行

### Ionic liquids from cationic 16 electron half-ruthenocenes exhibiting gas absorption properties

(Kobe Univ.) ○Shota Yamasaki, Tomoyuki Mochida

【序】イオン液体とはイオンのみから構成される融点が 100 °C 以下の塩であり、難揮発性、熱安定性や高イオン伝導性などの特徴的な性質を示す。近年、イオン液体の気体吸収能が注目されている<sup>1)</sup>。例えばイミダゾリウム系イオン液体は、CO<sub>2</sub>や SO<sub>2</sub>などの気体を物理吸着する性質を持つ。しかし、不活性気体である窒素ガスを吸脱着可能なイオン液体はこれまでに合成されていない。

当研究室では、メタロセン誘導体をカチオンとする機能性イオン液体の開発を行ってきた。メタロセン錯体的一种である 16 電子ハーフルテノセン錯体[CpRu(L)]<sup>+</sup> (Cp = cyclopentadienyl, L: 二座配位子)は、配位不飽和であるために小分子付加反応を起こすことが知られている<sup>2)</sup>。そこで本研究では、小分子化学吸脱着を示すイオン液体の開発を目指し、16 電子ハーフルテノセン錯体をカチオンとするイオン液体を開発した。ここでは二座配位子に直鎖アルキル基を導入し、FSA (= bis(fluorosulfonyl)amide) アニオンを組み合わせたイオン液体 [CpRu(*N*-butyl-*N,N',N'*-trimethylethylenediamine)]FSA (**1**) (Fig. 1)を設計・合成し、その性質および気体に対する反応性を検討した。

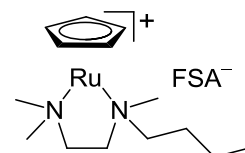


Fig. 1. **1** の構造式

#### 【結果と考察】

イオン液体 **1** は、[CpRu(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>]FSA に対して二座配位子 *N*-butyl-*N,N',N'*-trimethylethylenediamine を反応させた後、アセトニトリルを脱離させることで、緑色液体として得られた。この液体は冷却すると-39 °C でガラス転移を起こした。**1** はアセトニトリルの蒸気や CO のガスを可逆的に吸着し、付加体である 18 電子錯体をほぼ定量的に生成した。これらの小分子付加に伴い、色調が変化した。生成した 18 電子錯体もすべてイオン液体であった。カチオンの構造を確認するために、CO 付加体の固体 (BPh<sub>4</sub> 塩) について X 線結晶構造解析を行った (Fig. 2)。CO は立体障害のため Bu 基の逆側に配位していた。

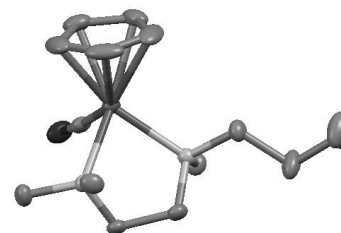


Fig. 2. CO 付加体の分子構造

ガス吸着量測定装置を用いて、**1** に対する小分子 ( $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{NO}$ ) の  $25^\circ\text{C}$ 、1 気圧における吸脱着挙動を検討した。 $\text{N}_2$  の吸着量はモル比で 17% であった (Fig. 3)。窒素吸着体の IR スペクトルでは  $\text{N}\equiv\text{N}$  伸縮振動が  $2261\text{ cm}^{-1}$  に確認され、これは Ru-N 間の化学結合を支持している。化学平衡に基づく吸収であるため、室温付近で可逆な吸脱着が可能であり、繰り返し耐性にも優れていた。この液体は、窒素を可逆に化学吸脱着できるおそらく初の液体である。 $\text{H}_2$  の吸着量は 4.8% であり、吸脱着は可逆であった。吸脱着挙動からみて、この場合も化学吸着が起こっていると考えられる。

$\text{CO}_2$  の吸着量は 4.3% であり、イミダゾリウム系イオン液体と同程度であった (Fig. 3)。吸脱着は可逆であり、物理吸着と考えられる。一方、 $\text{O}_2$  の吸着量は 65% と非常に多かったが、吸脱着回数を重ねるごとに吸着量が減少した。また吸着時間が長くなるにつれて脱着量も減少した。これらの結果は、酸素付加体が後続反応によって吸脱着を起こさない化学種に変化していることを示している。 $\text{NO}$  の場合にも吸収量は多かったが、吸収は完全に不可逆であり、脱着は認められなかった。

以上のように、16 電子ハーフルテノセン錯体を液化することによって、多様な小分子を化学吸脱着できるイオン液体が実現した (Fig. 4)。

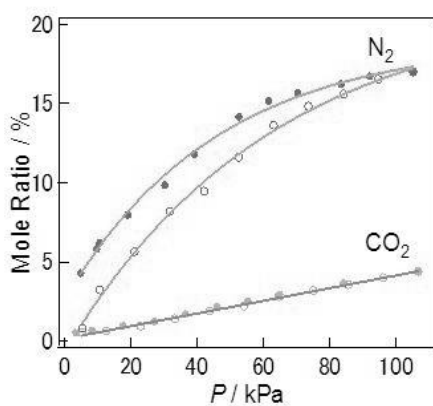


Fig. 3. **1** の  $\text{N}_2$  および  $\text{CO}_2$  の吸着等温線

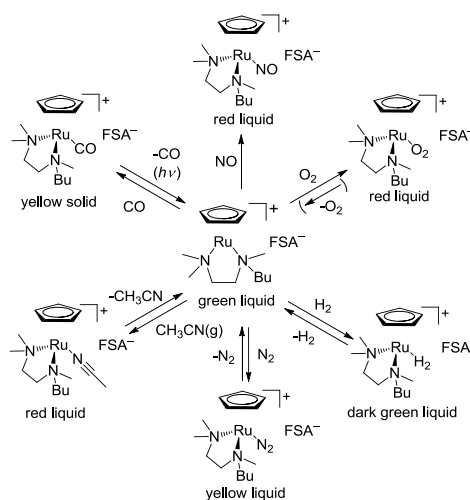


Fig. 4. **1** の小分子吸脱着スキーム

#### 【文献】

- 1) J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 7315–7320.
- 2) C. Gemel, J. C. Huffman, K. G. Caulton, K. Mauthner, K. Mauthner, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *593–594*, 342–353.