

2P021

ピンサー型パラジウム錯体系イオン液体の合成と物性

(山口東理大工*、神戸大院理**) ○舟浴佑典*、金重光貴*、井口眞*、細川仁**、持田智行**

Preparation and properties of ionic liquids comprising cationic palladium pincer complexes

(Tokyo Univ. of Sci., Yamaguchi*, Kobe Univ.***) ○Yusuke Funasako*, Koki Kaneshige*, Makoto Inokuchi*, Hitoshi Hosokawa**, Tomoyuki Mochida**

【序】 近年、構成要素に金属を含む機能性イオン液体の開発が盛んに行われている。演者らは過去に、分子脱着などの反応性を示す機能性液体の開発を目的として、パラジウムキレート錯体からなるイオン液体を報告した¹⁾。しかし、これらの塩は双極子モーメントの大きいカチオンを含むため、結晶中では二量体を形成しやすく高融点 ($T_m = 62\text{--}85\text{ }^\circ\text{C}$)である。本研究では、イオン液体を構成する分子の双極子モーメントが液体物性に及ぼす影響を明らかにするために、ピンサー型パラジウム錯体をカチオンとする4つの塩(図1)を合成した。これらの塩は、骨格の形状を保ったまま補助配位子を変化させることができるため、カチオンの双極子モーメントの効果を比較するのに適している。そこで、得られた塩について熱物性および溶媒極性を評価し、構造との相関について検討した。

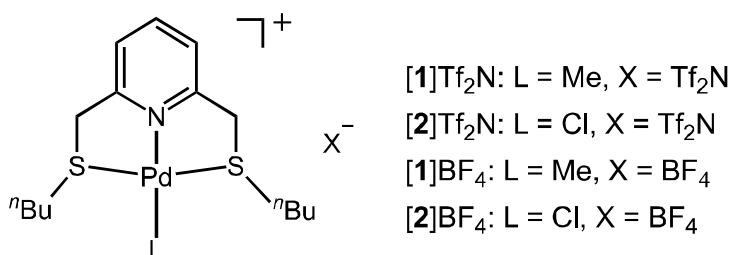


図1. ピンサー型パラジウム錯体系イオン液体の構造式。

【実験】 2,6-ビス(クロロメチル)ピリジンとブタンチオールを塩基存在下で反応させ、配位子を合成した。この配位子と Pd(cod)(L)Cl (L = Me, Cl)から対応する Cl 塩を合成した後に、LiTf₂N もしくは NaBF₄ とアニオン交換することで目的の塩を合成した。得られた塩について DSC 測定および Reichardt's 色素を用いた溶媒極性測定を行った。[2]BF₄ については、単結晶 X 線構造解析を行った。

【結果と考察】

1. 熱物性

各塩のガラス転移温度 (T_g)、融点 (T_m)、融解エンタルピー (ΔH_m)、融解エントロピー (ΔS_m)を表1に示す。[1]Tf₂N、[2]Tf₂N はそれぞれ、室温で濃褐色もしくは橙色の液体として得られ、ガラス転移温度は $-47\text{ }^\circ\text{C}$ ([1]Tf₂N)、 $-23\text{ }^\circ\text{C}$ ([2]Tf₂N)であった。[1]BF₄、[2]BF₄は茶色もしくは橙色の固体であり、それぞれ $73.2\text{ }^\circ\text{C}$ ([1]BF₄)、 $141.5\text{ }^\circ\text{C}$ ([2]BF₄)で融解を示した。融解後の液

体を冷却すると、結晶化せずに $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**[1]**BF₄)、 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**[2]**BF₄)でガラス転移を示した。いずれの場合にも、**[2]**X は **[1]**X に比べ高い相転移温度を示した。これは、Cl 配位子を含むカチオン (**[2]**⁺)が Me 配位子を含むカチオン (**[1]**⁺)より大きい双極子モーメントを持っていることが原因と考えられる。このことは、DFT 計算から見積もったカチオンの双極子モーメント (**[1]**⁺: 5.0 D, **[2]**⁺: 10.9 D)とも矛盾しない。

また、BF₄塩の融解エントロピーについて比較すると、**[1]**BF₄ ($58.5\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$)、**[2]**BF₄ ($62.2\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$)とも同程度の値であった。分子形状が類似しており融解エントロピーが同程度であるにもかかわらず、後者の融点が高いのは、**[2]**⁺の双極子モーメントが大きいために、強い分子間相互作用が形成されていることを反映しているものと推察される。

2. 溶媒極性

Reichardt's 色素を用いて算出した Tf₂N 塩の溶媒極性パラメーター (E^N_T)はそれぞれ 0.51 (**[1]**Tf₂N)、0.46 (**[2]**Tf₂N)であった。興味深いことに、**[1]**Tf₂N のほうがわずかに高極性であり、対応するカチオンの双極子モーメントとは逆の傾向であった。これは、双極子モーメントのより大きなカチオンがアニオンと強いイオン対を形成し、結果として溶媒極性を低下させたことが原因と考えられる。

3. 結晶構造

[2]BF₄について、 $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$ で単結晶 X 線構造解析を行った。パッキング図を図 2 に示す。結晶中ではカチオンとアニオンが *b* 軸方向に交互に配列していた。また、ピンサー錯体骨格やアニオンからなるイオン性層と、アルキル鎖長からなる非極性層が *c* 軸方向に交互に並んでいた。カチオンのピリジル水素とアニオン間には弱い分子間接触 (図 2, 点線)が認められたが、 π - π 相互作用やパラジウムキレート錯体系イオン液体で見られたような二量体の形成は見られなかった。

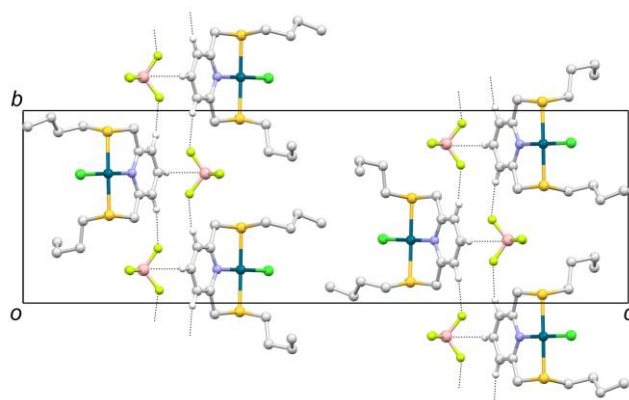


図 2. **[2]**BF₄ の *a* 軸投影図 ($-173\text{ }^{\circ}\text{C}$). 点線はカチオン-アニオン間の接触を示す。

表 1. DSC 測定から求めた各塩の熱力学的パラメーター。

	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (kJ mol^{-1})	ΔS_m ($\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$)	T_g/T_m
[1] Tf ₂ N	-47				
[2] Tf ₂ N	-23				
[1] BF ₄	-24	73.2	20.5	58.5	0.72
[2] BF ₄	3	141.5	24.4 ^a	62.2 ^a	0.67

^a 固相転移と融解の和

【文献】

1) H. Hosokawa, Y. Funasako, T. Mochida, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 6864–6869.