

金属錯体系イオン液体の光反応による 配位高分子および多核錯体の生成

(神戸大院理^{*}, 東理大院総化^{**}, 東理大理^{***}) ○富永拓海^{*}, 上田嵩大^{*}, 持田智行^{*}, 青木健一^{**},^{***}

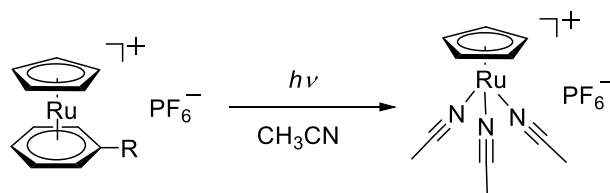
Formation of functional coordination compounds by photochemical reactions of metal-containing ionic liquids

(Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kobe University^{*}, Graduate school of Chemical Sciences and Technology, Tokyo University of Science^{**}, Faculty of Science, Tokyo University of Science^{***})

Takumi Tominaga^{*}, Takahiro Ueda^{*}, Tomoyuki Mochida^{*}, Ken'ichi Aoki^{**},^{***}

1. 序論

イオン液体とは融点が 100 °C 以下の塩を指し、難揮発性、難燃性、高イオン電導性などの特徴を持つ。そのため反応溶媒、電解液などへの応用が期待されている。当研究室では、金属錯体由来の高い機能性を持つイオン液体を実現する目的で、サンドイッチ型錯体をカチオンとするイオン液体の開発を行ってきた。本研究では、UV 光照射によって固体に変化するイオン液体の開発を目的として、サンドイッチ型錯体 $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{arene})]^+$ の光反応に注目した。この錯体にアセトニトリル溶液中で UV 光を照射すると、arene 配位子が脱離し、アセトニトリルが配位した錯体 ($[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{NCCH}_3)_3]^+$) を生成することが知られている (Scheme 1)¹。本研究では、この光反応機構を利用することにより、UV 光照射によって配位高分子または多核錯体に転換するイオン液体 ($[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{C}_6\text{H}_5\text{R})][\text{B}(\text{CN})_4]$, R = Et, Bu) を開発した (Fig. 1)。これらのイオン液体の熱物性と光反応性、および光反応生成物の構造・物性を検討した。



Scheme 1. Photochemical reaction of $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{arene})]\text{PF}_6$ in acetonitrile.¹

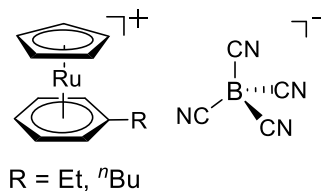


Fig. 1. Chemical formulas of ionic liquids synthesized in this study.

2. 実験

目的のイオン液体は、対応する PF_6^- 塩のアニオン交換によって合成した。イオン液体の熱物性を DSC と TG で評価した。光反応性の検討は、イオン液体単体およびメタノール溶液に対して UV 光を照射することによって行った。光反応で生成した固体について、窒素、二酸

化炭素、水素のガス吸脱着能を評価した。

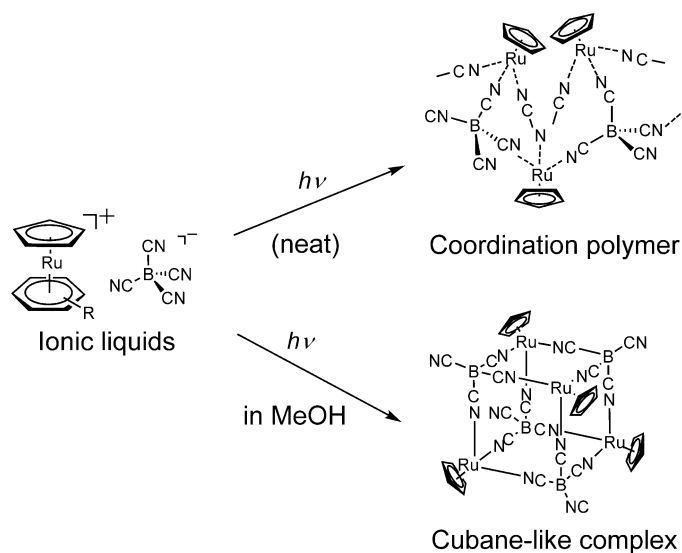
3. 結果と考察

得られた塩のうち、エチル置換体とブチル置換体はいずれも室温イオン液体であった。これらの液体を石英板に挟み、直接 UV 光を照射すると、1 時間程度で配位高分子へと変化した。一方、イオン液体のメタノール溶液に対して UV 光を照射すると、多核錯体が生成することがわかった (Scheme 2)。

イオン液体に直接 UV 光を照射して生成した配位高分子は、アモルファス固体であった。この反応では光照射によって arene 配位子が脱離し、代わりにアニオンのシアノ基が Ru に配位するため、架橋構造を持つ配位高分子が形成される。赤外およびラマンスペクトルによってもアニオンの配位が確認された。脱離した arene 配位子は、ヘキサンでの洗浄により除去可能であった。77 K における窒素吸脱着測定から、生成した固体は多孔性物質であることがわかった (Fig. 2)。BET 比表面積はいずれも $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度であった。この配位高分子をアセトニトリル中、arene 配位子共存下で加熱すると、元のイオン液体を再生することができた。

一方、イオン液体のメタノール溶液に UV 光照射を行うと、淡黄色の単結晶が徐々に析出した。X 線構造解析の結果、この結晶はキューバン型構造を持つ四核錯体であることが判明した。この錯体は再結晶が可能であり、溶媒に応じて擬似多形を示し、種々の溶媒を取り込んだ結晶を与えた。この錯体はほとんど窒素を吸着しなかったが、錯体一ユニットあたり約 2.6 個の水素分子を吸脱着可能であった。

以上、本研究では、光反応性を組み込んだ金属錯体系イオン液体を開発し、光照射の際の条件に応じて、異なるトポロジーと機能を有する金属錯体固体を選択的に生成できることを明らかにした。



Scheme 2. Transformation scheme from ionic liquids to coordination polymer and cubane-like complex.

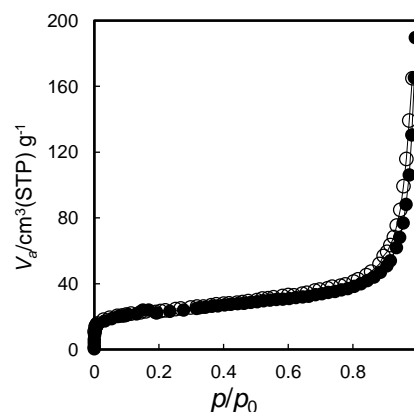


Fig. 2. N_2 adsorption isotherm of a coordination polymer formed from $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{C}_6\text{H}_5\text{Et})][\text{B}(\text{CN})_4]$.

文献

- 1) B. M. Trost and C. M. Older, *Organometallics*, **21**, 2544–2546 (2002).