

2P051

サンドイッチ型 Ru 錯体系イオン液体の相挙動： アニオンおよび置換基の効果

(神戸大院理*) ○富永拓海*, 持田智行*

Phase Transitions in Ionic Liquids of Ruthenium Sandwich Complexes: Effects of Anions and Substituents on Their Phase Behavior

(Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kobe University*)

Takumi Tominaga*, Tomoyuki Mochida*

1. 序論

近年、機能性イオン液体の研究が盛んに行われている。当研究室では、サンドイッチ型錯体をカチオンとする金属錯体系イオン液体の開発を進めてきた¹⁾。これらは多彩な物性や反応性を示す。一方、サンドイッチ型錯体は一般的に、高温で柔粘性結晶相に相転移することが知られている²⁾。柔粘性イオン結晶は高いイオン伝導度を示すことから、最近注目されている。このように、サンドイッチ型錯体はイオン液体および柔粘性結晶の双方を与えるが、その生成条件は明らかにされていない。本研究ではこの点を解明するため、置換基およびアニオンの異なる一連のサンドイッチ型ルテニウム錯体([Ru(Cp)(C₆H₅R)][X], Fig. 1)を合成し、その相挙動を検討した。これらの塩のうち、[C0][PF₆]の相挙動および結晶構造は既知である³⁾。

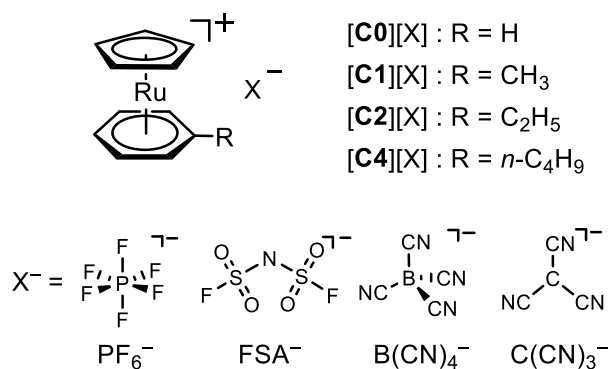


Fig. 1. Structural formula of [Ru(Cp)(C₆H₅R)][X] investigated in this study.

2. 実験

PF₆塩は、[Ru(Cp)(NCCH₃)₃][PF₆]と対応するアレーン配位子の反応によって合成した⁴⁾。他の塩は、PF₆塩のアニオン交換によって得られた。相挙動を DSC 測定によって検討した。固体の塩に関しては結晶構造解析を行い、分子構造と相挙動の相関を検討した。

3. 結果と考察

塩の相図を Fig. 2 に示した。[C0][X]および[C1][X]は、アニオンが C(CN)₃⁻の場合を除き、いずれも室温または高温で柔粘性結晶相を示した。これらの塩を加熱すると、融解せずに分解した。

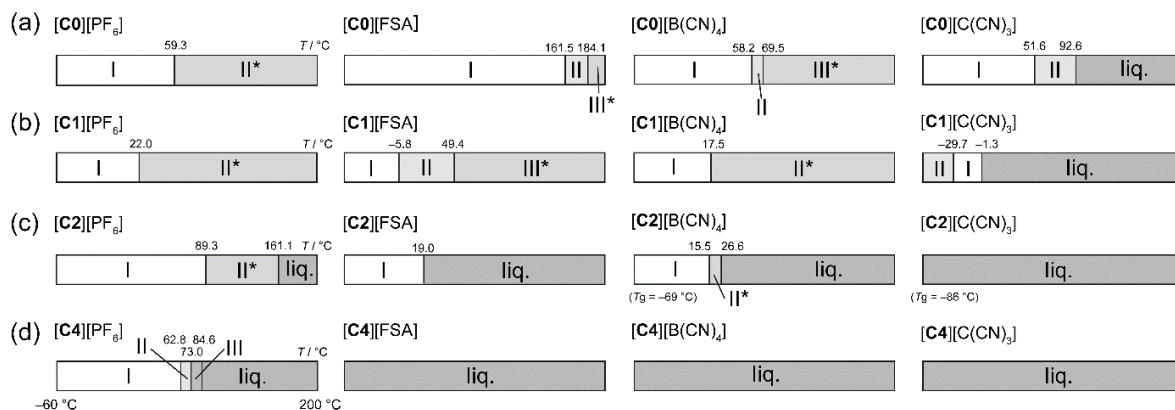


Fig. 2. Phase sequences of (a) $[\text{C}0]\text{X}$, (b) $[\text{C}1]\text{X}$, (c) $[\text{C}2]\text{X}$, and (d) $[\text{C}4]\text{X}$ ($\text{X} = \text{PF}_6^-$, $\text{B}(\text{CN})_4^-$, FSA^-). Plastic phases are indicated by an asterisk.

このうち $[\text{C}1][\text{X}]$ は、 $[\text{C}0][\text{X}]$ よりも低温で柔粘性結晶相へ相転移した。室温で柔粘性結晶相を示した $[\text{C}1][\text{PF}_6]$ および $[\text{C}1][\text{FSA}]$ は、いずれもCsCl型構造を持つことが粉末X線回折からわかった。これらはイオン結晶における半径比則とほぼ一致している。一方、 $[\text{C}2][\text{X}]$ および $[\text{C}4][\text{X}]$ は、ほとんどがイオン液体となった。特に後者は、 PF_6 塩以外は低温でも結晶化せず、ガラス転移のみを示した。これらの結果から、カチオンの置換基に関して、メチル基とエチル基の間に柔粘性結晶とイオン液体の境界があることが判明した。

$\text{C}(\text{CN})_3$ 塩は他の塩に比べて特に低融点であり、置換基に運動自由度がない場合でもイオン液体化した。 $[\text{C}0][\text{C}(\text{CN})_3]$ についてX線構造解析を行った結果、結晶中ではカチオンとアニオンがそれぞれ独立に積層した分離積層構造を形成していることがわかった (**Fig. 3**)。こうした分子配列ではカチオン-アニオン間のクーロン相互作用が小さいため、塩が低融点化したと考えられる。他のアニオンを有する塩では、カチオンとアニオンが交互配列した構造が形成されていた。

以上のように、サンドイッチ型錯体の分子構造と相挙動の間に、明確な相関を見出すことができた。

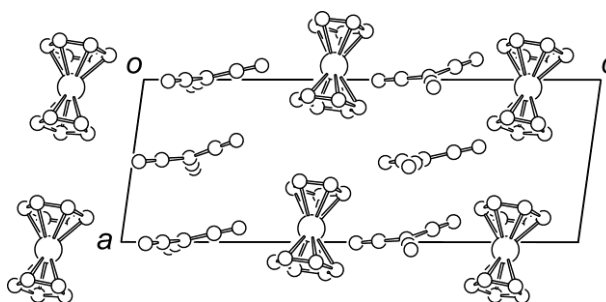


Fig. 3. Packing diagram of $[\text{C}0][\text{C}(\text{CN})_3]$.

文献

- 1) T. Inagaki, T. Mochida, M. Takahashi, C. Kanadani, T. Saito, D. Kuwahara, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 6795.
- 2) T. Mochida, Y. Funasako, M. Ishida, S. Saruta, T. Kosone, T. Kitazawa, *Chem. Eur. J.*, in press.
- 3) F. Grepioni, G. Cojazzi, D. Braga, E. Marseglia, L. Scaccianocce, B. F. G. Johnson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 553.
- 4) A. Komurasaki, Y. Funasako, T. Mochida, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 7595–7605.