

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655126

研究課題名(和文)イオン電導性を有する液体触媒を用いた物質転換

研究課題名(英文)Development of liquid catalysts exhibiting ionic conductivity

研究代表者

持田 智行(MOCHIDA, Tomoyuki)

神戸大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30280580

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、イオン電導性を有する液体触媒を開発し、物質転換に適用することを目的とする。ここでは私たちが見出した分子設計指針を適用して、一連の錯体触媒をイオン液体化した。第一に、配位子部分に種々の骨格を導入したアレーンルテニウム系イオン液体を合成した。アルコール酸化に対する触媒能を検討した結果、良好な触媒活性が認められたが、触媒の安定性が低いことが判明した。第二に、三脚型配位子を有する銅錯体をイオン液体化した。アルキルイミダゾール部位を組み込んだ配位子を用いた。銅(I)錯体は極めて不安定であったが、銅(II)錯体は高粘度の液体または固体として得られた。

研究成果の概要(英文)：This study aims at developing liquid catalysts having ionic conductivity. By applying the molecular design that we developed earlier, a variety of ionic liquids were prepared from metal complexes having catalytic activities. First, Ru-containing ionic liquids were prepared from arene-Ru complexes bearing various bidentate ligands. These salts exhibited high catalytic activities toward the oxidation of alcohols, but the complexes were found to undergo gradual decomposition during the reaction. Second, Cu-containing ionic liquids were prepared from Cu complexes bearing tripod ligands. Ligands containing alkyl-imidazole moieties were designed. Cu(I) complexes were highly unstable; however, Cu(II) complexes were isolated as solids or highly viscous liquids.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：イオン液体 金属錯体 触媒

1. 研究開始当初の背景

小分子の有用物質転換は、錯体化学の挑戦的重要課題の一つであり、これまで多数の錯体触媒研究がなされてきた。しかしながら、多くが均一系の溶液反応である。いっぽう電気化学における電極触媒は、電気化学反応の効率化に必須であるが、多くは貴金属触媒であり、金属錯体は十分活用されていない。ここで私達は「イオン電導性を持つ錯体触媒」を電気化学反応に適用すれば、物質転換の新原理として展開できると考えた。

イオン液体とは融点 100 以下の塩であり、近年研究が盛んであるが、多くはイミダゾリウム塩である。これらの液体は高いイオン電導性を示すために、電解液などの用途展開が注目されている。一方私達は、近年の研究で、各種のサンドイッチ型メタロセン系分子をイオン液体できることを見出してきた。本研究では、この分子設計を応用して、錯体触媒をイオン液体化することを立案した。錯体触媒をイオン液体化できれば、溶媒フリーの反応系の実現や、液-液不均一反応、分離精製の簡素化などのメリットがある。さらにこれらの物質系は、イオン電導性を有する電極触媒となる。電極触媒は電気化学的な物質転換に極めて有用であるが、基質、触媒、電極の3者の電気的コンタクトが必須である。錯体触媒そのものは電気的に絶縁体であるが、私達の方法では、イオン電導性を持つ液体触媒が実現するため、この問題を回避する新しい方法論となりうる。

2. 研究の目的

本課題では、私達が近年開発した分子設計手法を適用し、金属錯体触媒からなるイオン液体を合成する。これらはイオン液体であるために高イオン電導性であり、電極反応に直接適用できる液体触媒となりうる。ここでは基本的な錯体触媒系イオン液体の液体物性と反応性・触媒能を評価し、こうした触媒展開に資することを目的とする。

3. 研究の方法

各種の二座配位子を有するアレーンルテニウム錯体は、水素移動反応やアルコール酸化の触媒として機能することが知られている。三脚型配位子を持つ銅錯体も種々の触媒活性を示すことが知られている。本研究では、これらの骨格にアルキル基を導入し、 $N(SO_2CF_3)_2$ (略称 Tf₂N) などのフッ素系アニオンと組み合わせることで、一連のイオン液体を開発した。

得られたイオン液体について、基本的な液体物性(融点・ガラス転移点、イオン伝導度、粘度、酸化還元電位、熱安定性)を評価した。アレーンルテニウム系イオン液体に関しては、シクロヘキサノールの酸化反応に対する触媒活性の評価および条件探索を行った。触媒反応は種々の酸化剤を含む水層と有機層(シクロヘキサノールおよびイオン液体の混

合物)の二相系で行った。シクロヘキサノールの還元反応に対する触媒活性も同様に検討した。

参照物質として、PF₆塩の固体を合成し、X線解析によってこれらの錯体の立体構造を明らかにした。

4. 研究成果

(1)アレーンルテニウム錯体系物質のイオン液体化と評価(論文1および投稿予定論文)

種々の二座配位子を導入したアレーンルテニウム錯体を設計・合成し、そのイオン液体化を実現した(図1)。アレーン配位子に適切な長さのアルキル基を導入した塩は、すべてガラス転移温度が-30~-10 程度の物質であり、およそ半数はイオン液体として得られた。この系は配位子がかさ高いために、これまでに合成したサンドイッチ型メタロセン錯体と比べると相当に高融点・高粘度であった。

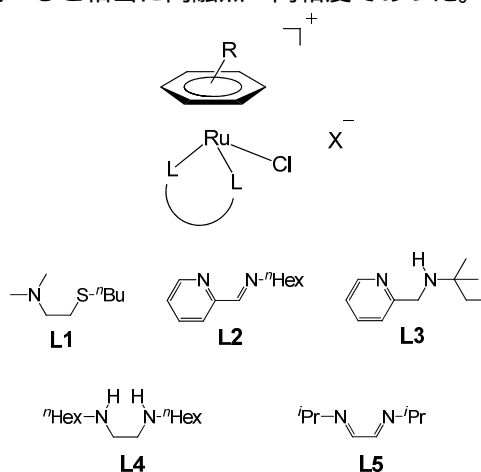


図 1. 本課題で合成したハーフメタロセン系錯体の構造式 (X = Tf₂N, PF₆)

シクロヘキサノールの酸化反応を対象として、これらのイオン液体の触媒活性を評価した。この反応は、基質、酸化剤水溶液、およびイオン液体のみを混合し、溶媒を加えない条件で行った。その結果、全ての錯体において触媒活性が認められ、なかでも L1 錯体が最も高活性であった。

この触媒反応は、酸化剤と触媒の分子構造に大きく依存した。シクロヘキサノールに対して当量程度の酸化剤を加えた場合の変換率は 50-60%程度であったが、過剰量の酸化剤を用いると変換率は大きく向上し、反応は短時間で完全に進行した。錯体のアルキル基の伸長に伴って活性の低下が見られた。この触媒反応は界面もしくは水層中に存在する錯体が活性種に関与していると考えられ、アルキル基の伸長に伴って疎水性が増加したためと推測される。酸化剤として tBuOOH や H₂O₂ を用いた場合、変換率は低下したが、これは酸化剤の分解と酸化反応の競合が原因と考えられる。これらの系は、反応後にペントンを加えるだけで水相が分離し、有機相中に目的物が得られるという利点があるが、一方で

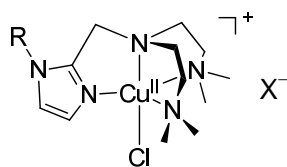
反応中に触媒が徐々に分解し、繰り返し利用が限られるという欠点が判明した。基質濃度や局所的触媒濃度が高い、液化に適した分子の安定性が低い、等々の理由が考えられるが、さらに考察が必要である。

一方、還元反応に対する触媒を合成する目的で、L1 錯体についてはヒドリド錯体も合成した。この錯体はシクロヘキサノンの還元触媒として高い活性を持つことが分かった。ただし、このイオン液体は十分に純度を上げることが困難であることがわかった。この錯体はアルコール酸化の触媒としても働く可能性が見出されたが、予備的な検討にとどまっている。

以上に加え、ビスメチルチオプロパンを二座配位子とするイオン液体を合成し、この系についても同じくシクロヘキサノール参加に対する触媒活性を調べた。この系では、 NaIO_4 を酸化剤とした場合、ほぼ定量的に反応が進行した。ただし、酸化反応の過程で触媒が分解し、触媒の再利用は2回が限度であった。これはおそらく、N-N または N-S 配位子よりも S-S 配位子の金属に対する結合が弱く、錯体が不安定であることに起因している。

(2) 三脚型配位子を持つ銅錯体系金属錯体のイオン液体化と評価 (論文2)

三脚型配位子を有する銅錯体のイオン液体化を目的として、アルキルイミダゾール部位を組み込んだ三脚型配位子を設計した。これらの配位子を用いた銅(II)錯体の Tf_2N 塩、および対応する PF_6 塩を合成した (図2)。



R = Hex (1), Pr (2), Me (3)

図2. 本課題で合成した三脚型配位子を持つ銅(II)錯体の構造式 ($X = \text{Tf}_2\text{N}, \text{PF}_6$)

1 は高粘性の緑青色液体として得られ、 -31 でガラス転移のみを示した。2、3 は、合成直後は高粘性液体であったが、室温での静置もしくは再結晶により、青緑色結晶 (2: $T_m = 69$; 3: $T_m = 103$)として得られた。3のX線構造解析から、この塩は大きく歪んだ三方両錐構造を持つことが明らかとなった。これらの構造の歪みは、配位子の対称性の低下に起因するものと考えられる。これらの錯体の固体でのd-d遷移の形状と配位構造の間には、良い相関がみられた。

以上のように三脚配位子を持つ系のイオン液体化が可能であることが示されたため、さらに挑戦的な取り組みとして、クロリド配位子を持たないCu(I)錯体からなるイオン液体の合成を試みた。しかしながら、生成物は液体状態では極めて不安定であり、単離精製

が不可能となった。これは酸素に対して極めて敏感になるためである。このように固体状態では単離可能な種類の錯体であっても、液化すると極端に不安定化する点は、今後の展開の際に留意すべき知見である。

関連する系として、トリアミン類およびオレフィン配位子とするCu(I)錯体のイオン液体化も試みた。この系は多様な配位子選択が可能であり、分子の最適化に適していると思われたが、この物質系も生成物は酸素に対して極めて敏感であり、単離が困難であることが判明した。

以上のように、触媒能が期待されるいくつかの金属錯体のイオン液体化を行った。三脚型配位子を有する銅(II)錯体のイオン液体化に成功し、基礎的な物性の評価を行った。銅(I)錯体の開発にも取り組んだが、この系は安定性に問題があり、多くの挑戦にもかかわらず、触媒に適した系は得られにくいことがわかった。一方、先に述べたアレーンルテニウム錯体に関しては、全体として高融点となる傾向はあったものの、イオン液体化に成功し、溶媒を添加しない条件での触媒活性を実証することができた。ただし、当初の予想よりも触媒の安定性・再利用性が低いことが判明し、この点の解決が重要課題である。今後、反応条件・分子設計に関してさらに検討を重ねた上で、電極反応による物質転換への展開をはかる予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

S. Mori, T. Mochida, "Organometallic ionic liquids from cationic arene-ruthenium complexes", *Organometallics*, 査読有, **32**, (2013), 780-787

DOI:10.1021/om300847s

Y. Funasako, M. Nosho, T. Mochida, "Ionic Liquids from Copper(II) Complexes with Alkylimidazole-Containing Tripodal Ligands", *Dalton Trans.*, 査読有, **42**, (2013), 10138-10143

DOI:10.1039/C3DT50976A

[学会発表](計2件)

安部 健一, 稲垣 堯, 持田 智行, "アレーンルテニウム錯体からなるイオン液体の熱物性および触媒活性", 第3回イオン液体討論会、2012年12月7-8日、沖縄県男女共同参画センター「ている」

森 翔大朗, 持田 智行, "ルテニウム系イオン液体の熱物性および反応性", 第3回イオン液体討論会、2012年12月7-8日、沖縄県男女共同参画センター「ている」

6 . 研究組織

(1)研究代表者

持田 智行 (MOCHIDA, Tomoyuki)
神戸大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：3 0 2 8 0 5 8 0

(2)研究分担者

桑原 大介 (KUWAHARA, Daisuke)
電気通信大学・研究設備センター・准教授
研究者番号：5 0 2 7 0 4 6 8