

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750074

研究課題名(和文) 立体障害に頼らない金属イオンの配位数制御 イオン液体特殊反応場を利用して

研究課題名(英文) Development of Well-Regulated Complexation of Metal Ions beyond Steric Effects  
-Using Ionic Liquids as Unique Reaction Media-

研究代表者

鷹尾 康一郎 (Takao, Koichiro)

東京工業大学・原子炉工学研究所・助教

研究者番号：00431990

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ILという特殊反応場において、金属イオンの配位数および錯体構造を立体障害に頼ることなくどの程度制御することが可能かについて検討を行うことを目的とし、1)金属イオンからの極限的脱溶媒和、2)立体障害非依存型配位制御による新規錯体構造の構築の2項目について研究を行った。研究項目1)における主要な成果として、代表として取り上げたCo<sup>2+</sup>の極限的脱溶媒和状態が[Co(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>であることを見出した。また、研究項目2)においては、従来では極めて起こりにくい「硬い酸」と「軟らかい塩基」の組合せでもIL中で形成される極限的脱溶媒和状態下では錯形成反応が進行することが実証された。

研究成果の概要(英文)：The goals of this work are 1) to clarify the extremely desolvated state of metal ions in ionic liquids, and 2) to find a novel and well-regulated complexation not depending on steric effect. As one of the main findings in the first aim, the utmost desolvated state of Co(II) ion was clarified to be [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>. In the second aim, the coordination interaction between the extremely "hard" acid (e.g. uranyl ion) and "soft" base (e.g. sulfur donor ligand like tetramethylthiourea) was actually demonstrated for the first time.

研究分野：錯体化学

キーワード：イオン液体 錯体構造 脱水和

## 1. 研究開始当初の背景

イオン液体(IL)は、イオン種のみから構成されるにもかかわらず常温付近において液体の塩である。その組成から、不揮発性、不燃性、高イオン伝導性、広い電位窓等の従来の水や有機溶媒にはない特徴を有するユニークな媒体である。このため、ILは新規反応場として有機合成や電気化学、ひいては原子力分野に至るまで幅広い分野で近年注目を集めている。図1にILを構成し得る代表的なカチオンとアニオンの例を示す。

Cation:



Anion:

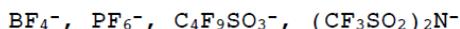


図1. ILを構成するカチオン、アニオンの例。

IL中での金属イオン( $M^{n+}$ )の錯形成挙動、生成した金属錯体の構造、電子状態、反応性、更には通常の溶媒中での各種挙動との差異は、金属錯体の溶液化学において学術的に興味を持たれるところである。実際、各種 $M^{n+}$ のIL中での各種化学的挙動についての創設が近年相次いで発表されており、IL中での $M^{n+}$ の化学が開拓されつつある。

図1に示したように、ILが完全解離した分子イオンのみから成るといふ点から考えると、この液体中での強いイオン雰囲気形成が予想される。また、ILの構成アニオンは非配位性の $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ や弱配位性の $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_3^-$ 等である。これらを総合して考え、正電荷を有する $M^{n+}$ がIL中でいわゆる溶媒和を受けていない裸の荷電粒子 $M^{n+}$ そのもの、またはそれに準ずる化学種として存在可能ではないかとの茶癖尖に至った。

これまでに研究代表者は、 $[\text{UO}_2(\text{OH}_2)_5](\text{ClO}_4)_2$ をILの一種である1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムノナフルオロブタンスルホネート(BMINfO)に溶解し、減圧下120°Cにて加熱することにより $\text{UO}_2^{2+}$ の脱水和に成功している。更に、別のILである1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレーと(EMIBF<sub>4</sub>)に $[\text{M}(\text{OH}_2)_6](\text{BF}_4)_2$  (M = Co, Ni, Cu)を溶解すると、出発物質とは全く異なる色を呈することを明らかにした。これは6配位八面体構造の $\text{M}(\text{OH}_2)_6^{2+}$ がEMIBF<sub>4</sub>中で部分的に脱水和されることにより正四面体型の $\text{M}(\text{OH}_2)_4^{2+}$ が生成することに起因する。同様の四面体型錯体は、通常の溶媒中では例えばヘキサメチルリン酸トリアミドのような大きな立体障害を供する配位子によってのみ達成され得る。これに対し、EMIBF<sub>4</sub>中での $\text{M}(\text{OH}_2)_4^{2+}$ の生成については、配位した水分子間の立体障害が顕著であることに起因すると考えることは極めて難しく、むしろ $M^{2+}$ 周囲の配位数を

減少させて錯体表面の電荷密度を高めることによりIL中のイオン雰囲気に馴染み易くなるためにこのような脱水和が起こるのではないかと考えられる。

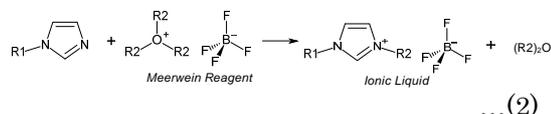
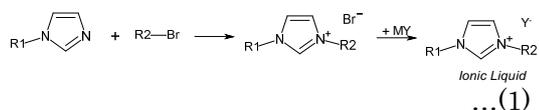
以上の研究例から明らかなように、通常の溶媒中ではまず起こることのない $M^{n+}$ の第一配位圏からの脱溶媒和を、IL中では比較的容易に実現することが可能である。特に後者の例では、立体障害に頼らない配位制御実現の可能性が強く示唆される。

## 2. 研究の目的

本研究では、ILという特殊反応場において、 $M^{n+}$ の配位数および錯体構造を立体障害に頼ることなくどの程度制御することが可能かについて検討を行うことを目的とし、1)  $M^{n+}$ からの極限的脱溶媒和、2) 立体障害非依存型配位制御による新規錯体構造の構築の2項目について研究を行った。項目1)では、IL中で $M^{n+}$ に配位している水またはその他溶媒分子を減圧・加熱等物理的、もしくは各種反応試薬による溶媒分子の分解など化学的手法を駆使することにより、 $M^{n+}$ のIL中における極限的脱溶媒和状態の解明を試みた。この結果を踏まえて、項目2)ではIL中で極限的に脱溶媒和された $M^{n+}$ に対して任意の配位子を加え、配位数並びに錯体構造の立体障害非依存型自在制御の可能性について検討した。

## 3. 研究の方法

本研究を遂行するにあたり、まず溶媒として用いるILの合成を行った。手法としては従来のアニオン交換反応(式1)および研究代表者らが開発したMeerwein試薬(テトラフルオロホウ酸トリアルキルオキシニウム)を用いたワンポット合成法(式2)に従って行い、順次合成法および精製法に改良を施した。



研究項目1)では、IL中での $M^{n+}$ 周囲の配位数変化に伴う配位子場の影響をソルバトクロミズムとして観測し、 $M^{n+}$ からの脱溶媒和の進行を追跡した。配位子としては、最も単純かつ全ての基本となる水を採用した。

研究項目2)では、HSAB則に従って脱溶媒和された $M^{n+}$ に対して一般的に相性の悪い配位子を加えた際に起こる錯形成反応を紫外可視吸収スペクトルの変化として観測した。

## 4. 研究成果

### (1) IL の合成法および精製法の開発

初期と比べてそれなりに広く普及してきたとは言え、依然として IL の製造コストの高さが実用化におけるハードルとなっている。また、低融点かつ不揮発性という性質から、再結晶や蒸留と言った通常の精製法を適用することも非常に難しく、高純度な IL を得ることが困難であるという点が依然課題として残されている。ここでは、本研究を含むこの種の研究を推進する上で欠かせないイオン液体の調製経験を積むことにより、より効率的な IL 合成・精製法を開発するに至ったので報告する。

まず合成法について述べる。従来のアニオン交換反応は、式 1 の 2 段階目に示すように  $N,N'$ -ジアルキルイミダゾリウム等のハロゲン化物塩の IL 前駆体と  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_3^-$  等の金属塩を反応させるというものである。この反応では副生成物の金属ハライド(MX)の目的の IL への混入が避けられない。この問題を解決するため、研究代表者は IL 前駆体と導入したいアニオンの共役酸( $\text{HBF}_4$  等)の濃厚水溶液をオルトエステル中で反応させることを試みた。ここではオルトエステルが反応溶媒かつ脱水剤として働くことにより、共役酸に付随して反応系に混入する水分が分解され、副生成物であるハロゲン化水素(HX)の遊離が促されることにより、目的とする IL を純粋かつ効率的に得ることを狙った。氷冷下、オルトギ酸トリエチル溶媒中で IL 前駆体の一種である臭化 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムと 48 wt% テトラフルオロホウ酸水溶液をゆっくり混合し、その後揮発成分を減圧下で除去することにより、残留臭化物イオン濃度が 286 ppm の EMIBF<sub>4</sub> が得られた。図 2 に示す他の IL についても、同様の手法を用いることにより純度 98.5-99.4 mol%、残留臭化物イオン濃度  $10^2$ - $10^3$  ppm のものが得られることを確認した。

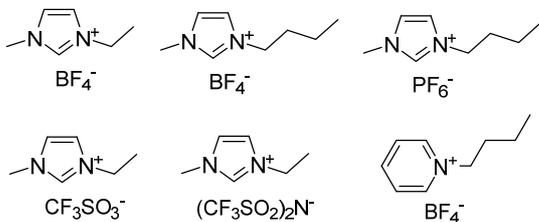
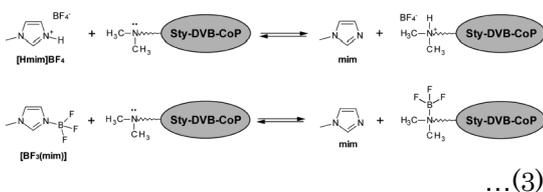


図 2. 合成した IL 一覧。

更に、式 2 に従って合成した IL に対する自由塩基型弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いた精製法の提案を行った。Meerwein 試薬は非常に反応性の高い試薬であり、微量の水分の混入により容易にテトラフルオロホウ酸( $\text{HBF}_4$ )を与える。その結果、式 2 で反応試薬として加える 1-メチルイミダゾールが  $\text{HBF}_4$  と反応することにより、テトラフルオロホウ酸 1-メチルイミダゾリウム

( $[\text{Hmim}]\text{BF}_4$ , 式 3 上段)が生じる。また、Meerwein 試薬は使用の都度ジエチルエーテル中三フッ化ホウ素とエピクロロヒドリンの反応により調製されるため、未反応の三フッ化ホウ素が反応系中に残留する。三フッ化ホウ素は 1-メチルイミダゾールと安定な付加物( $[\text{BF}_3(\text{mim})]$ , 式 3 下段)を形成する。従って、式 2 によって得られる EMIBF<sub>4</sub> 中へのこれら不純物の混入が懸念され、実際 <sup>1</sup>H および <sup>19</sup>F NMR スペクトル中にそれらの存在が確認されている。これらの不純物はいずれも酸-塩基相互作用により生成するため、ジメチルアミノ基を有する弱塩基性陰イオン交換樹脂を固相に担持された塩基性物質として用いることにより、式 3 のように目的の IL である EMIBF<sub>4</sub> の精製を試みた。



結果として、各不純物の酸性部位( $\text{H}^+$ ,  $\text{BF}_3$ )が期待通り弱塩基性陰イオン交換樹脂カラムに捕捉され、流出液中には EMIBF<sub>4</sub> と式 3 における生成物の 1-メチルイミダゾールの存在が確認された。その後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(移動相: アセトン)・濃縮・活性炭による脱色を経て 1-メチルイミダゾールを取り除き、目的とする EMIBF<sub>4</sub> の精製に成功した。

### (2) 遷移金属イオンからの極限的脱水と

IL の一種である 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド( $\text{BMITf}_2\text{N}$ )に  $[\text{M}(\text{OH}_2)_6](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}$ )を加え、減圧下で加熱することにより溶解した。その結果、水分と思われる気体の発生が確認され、溶液は各  $\text{M}^{2+}$  の八面体型 6 水和物に特徴的な色( $\text{Co}^{2+}$ : ピンク色,  $\text{Mn}^{2+}$ : 無色)とは異なる呈色( $\text{Co}^{2+}$ : 赤紫色,  $\text{Mn}^{2+}$ : 褐色)を示した。各溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、図 3 および 4 のような結果がそれぞれの  $\text{M}^{2+}$  について得られた。この結果より、 $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  イオン周囲の配位構造は、それぞれ 6 配位八面体型, 4 配位四面体型錯体の生成が示唆される。

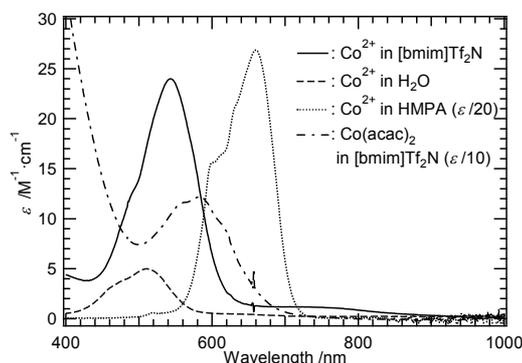


図 3. Co(II)の紫外可視吸収スペクトル。

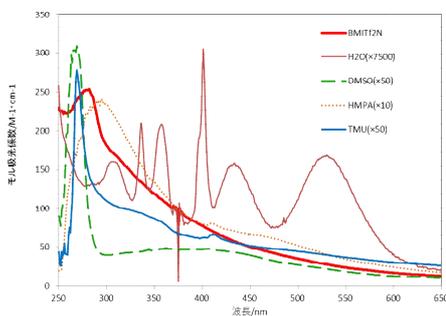


図 4. Mn(II)の紫外可視吸収スペクトル。

また、カールフィッシャー水分計(購入備品)を用いて各溶液中の残存水分量を求めたところ、 $M^{2+}$ に対する水分子のモル比が 1 以下であり、本研究の主目的の一つである  $M^{2+}$  の脱水和がこの系で進行することが明らかとなった。以上の結果より、 $BMITf_2N$  中において  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  は  $Tf_2N^-$  が有する 2 個の酸素原子を介したキレート配位を受けることにより、それぞれ 6 配位八面体型の  $[Co(Tf_2N)_3]^-$  および 4 配位四面体型の  $Mn(Tf_2N)_2$  を生成すると考えられる。

次に、配位環境の違いによって鋭敏に呈色する  $Co^{2+}$  の極限的脱溶媒和状態を明らかにするため、 $[Co(OH_2)_4]^{2+}$  (濃青色) を溶解した  $EMIBF_4$  に対して脱水剤(オルトギ酸トリエチル)を添加し、 $Co^{2+}$  に配位した水分子の分解を試みた。その結果、溶液の色は  $Co^{2+}$  イオン周囲の配位構造が八面体型であることを示すピンク色となった。この溶液を減圧下で加熱したところ、色の変化は認められなかった。これは、オルトギ酸トリエチルと水の反応により生成したギ酸エチルもしくはエタノールが  $Co^{2+}$  に強固に配位することで安定な 6 配位八面体型錯体が形成されたことに起因すると思われる。従って、現時点で判明している  $Co^{2+}$  の極限的脱溶媒和状態は、水分子 4 個に囲まれた  $[Co(OH_2)_4]^{2+}$  の四面体型構造である。

### (3) ウラニルイオンとソフトドナー配位子との錯形成

研究代表者の異動に伴い、核燃料使用施設でのウランの使用が可能となったため、HSAB 則における「ハードな(硬い)酸」の代表とも言えるウラニルイオン( $UO_2^{2+}$ )についても検討を行った。研究代表者らのこれまでの各種分光学的手法を用いた検討において、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムノナフルオロブタンスルホネート( $BMINfO$ )中で減圧加熱処理により水和水全ての脱離が可能であることを示唆する結果が得られている。通常見られる 5 水和水物の状態( $[UO_2(OH_2)_5]^{2+}$ )では導入したい配位子と水分子の間での競争が避けられないため、 $[UO_2(OH_2)_5]^{2+}$  よりも安定度の低い錯体を調製することは極めて困難である。一方、例えば  $BMINfO$  中で見られるような「裸の  $UO_2^{2+}$ 」の状態においては前述のよう

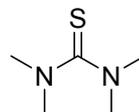


図 5. テトラメチルチオ尿素(TMTU)の構造式。

な錯形成反応における競争は生じないと予想される。これにより、「ハード(硬い)な酸」である  $UO_2^{2+}$  であっても「ソフトな(軟らかい)塩基」配位子からの配位を比較的積極的に受け付けること、即ち研究項目 2) で目指す立体障害非依存型配位制御による新規錯体構造の構築が期待される。この可能性を検証するため、脱水和された  $UO_2^{2+}$  を含む  $BMINfO$  溶液に対してソフトドナー配位子の一種であるテトラメチルチオ尿素(TMTU, 図 5)を順次加えていき、得られた溶液の紫外可視吸収スペクトルを滴定の都度測定した。その結果、TMTU 濃度の増加に伴って  $UO_2^{2+}$  に特徴的な 420 nm 付近の吸光度が増大する傾向が見られた。TMTU はこの波長領域には吸収を示さず、また  $UO_2^{2+}$  の 420 nm 付近の吸収帯が周囲の配位環境の変化に敏感であることが知られている。従って、ここで観測された吸光度変化は  $UO_2^{2+}$  と TMTU の錯形成を如実に示すものである。このような U と単座配位子の S 原子間の相互作用は、キレート効果等を用いた錯体の安定化により反応の進行をエネルギー的に有利にしない限り通常の溶液中では極めて起こりにくい。ここで見られた TMTU の  $UO_2^{2+}$  への配位は、IL である  $BMINfO$  中での  $UO_2^{2+}$  の脱水和によって初めて達成されたものであり、立体障害非依存型配位制御による新規金属錯体合成の足掛かりとなる研究成果である。

### (4) 結論

本研究では、IL という特殊反応場において、 $M^{2+}$  の配位数および錯体構造を立体障害に頼ることなくどの程度制御することが可能かについて検討を行うことを目的とし、1)  $M^{2+}$  からの極限的脱溶媒和、2) 立体障害非依存型配位制御による新規錯体構造の構築の 2 項目について研究を行った。

研究項目 1) における主要な成果として、代表として取り上げた  $Co^{2+}$  の極限的脱溶媒和状態が  $[Co(OH_2)_4]^{2+}$  であることを見出したことが挙げられる。 $Tf_2N^-$  から構成される IL またはオルトギ酸トリエチルのような脱水剤を用いることにより、更なる脱水和を進行させることは可能であるが、それぞれ  $Tf_2N^-$  もしくは他の溶媒分子による配位が生じることが明らかとなった。

研究項目 2) においては、従来では極めて起こりにくい「硬い酸」と「軟らかい塩基」の組合せでも IL 中で形成される極限的脱溶媒和状態下では錯形成反応が進行することが実証された。

従来の錯体化学・溶液化学研究では  $M^{2+}$  に対して目的の配位子を配位させることが第一の目的である。通常の溶媒中では加えた配

位子の錯形成と溶媒和との間の競争が常に生じ、目的錯体の合成が阻害されることがしばしば見られる。一方、IL中で脱溶媒和されたM<sup>n+</sup>についてはその心配の必要がない。従ってHSAB則を超越した全く新しい機能性金属錯体材料を調製するための新たな戦略を提供するものであると期待される。

また、本研究の進行に付随してILの新しい合成法・精製法を提案するに至っており、ILのより一層の普及に貢献するものと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

[1] K. Takao, S. Takao, “Efficient and Versatile Anion Metathesis Reaction for Ionic Liquid Preparation by Using Conjugate Acid and Ortho Ester”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2014**, *87*, 974-981, DOI:10.1246/bcsj.20140150 (Selected Paper).

[2] K. Takao, S. Takao, Y. Ikeda, G. Bernhard, C. Hennig, “Uranyl-Halide Complexation in *N,N*-Dimethylformamide: Halide Coordination Trend Manifests Hardness of [UO<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>”, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13101-13111, DOI:10.1039/c3dt51191j.

[3] K. Takao, T. Tsubomura, “Weakly-Basic Anion Exchange Resin Scavenges Impurities in Ionic Liquid Synthesized from Trialkyloxonium Salt”, *J. Chem. Eng. Data*, **2012**, *57*, 2497-2502, DOI:10.1021/je3005003.

〔学会発表〕(計2件)

[1] K. Takao, “Studies on Extraction Behaviour of U(VI) to [bmim][NfO] Ionic Liquid and Its Recovery Using Hydrogen Peroxide”, First SACSESS International Workshop towards Safe and Optimized Separation Processes, A Challenge for Nuclear Scientists, ワルシャワ(ポーランド), 2015.4.22-24.

[2] K. Takao, S. Takao, Y. Ikeda, G. Bernhard, C. Hennig, “Uranyl-Halide Complexation in *N,N*-Dimethylformamide: Halide Coordination Trend Manifests Hardness of [UO<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>”, 33rd International Conference on Solution Chemistry, 京都テルサ(京都府), 2013.7.7-12.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nr.titech.ac.jp/~ktakao/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

鷹尾 康一郎(東京工業大学・原子炉工学研究所・助教)

研究者番号:00431990