ハーフサンドイッチ型錯体からなる柔粘性イオン結晶の結晶 構造および相挙動

(神戸大院理¹・神戸大先端膜工学研究センター²) ○井上 亮汰¹・角谷 凌¹・持田 智行

Crystal Structures and Phase Behaviors of Ionic Plastic Crystals Containing Half-Sandwich Complexes (¹Graduate School of Science, Kobe University, ²Research Center for Membrane and Film Technology, Kobe University) ORyota Inoue, ¹ Ryo Sumitani, ¹ Tomoyuki Mochida^{1,2}

Half-sandwich complexes are diverse and have versatile functions such as catalytic activities. In this study, we synthesized several ionic crystals containing cationic diamine—coordinated half-sandwich Ru complexes, and investigated their thermal properties and crystal structures. Salts with CPFSA, B(CN)₄, and FSA anions underwent phase transitions to an ionic plastic phase at 327–364 K, whereas those with smaller anions (CF₃BF₃ and PF₆) did not exhibit an ionic plastic phase.

Keywords: Ruthenium Complexes, Phase Transitions, Plastic Crystals, Crystal Structures, Thermal Properties

柔粘性結晶相は、球形に近い分子が示す固液中間相であり、分子の重心は秩序化しているが、分子配向が無秩序化している。当研究室では、種々のサンドイッチ型錯体をカチオンとする柔粘性イオン結晶を開発してきた¹⁾。例えば、**Fig.** 1aに示したサンドイッチ型錯体は、分子形状が球形に近いため、柔粘性結晶相を発現しやすい。

本研究では、新たにハーフサンドイッチ型錯体を用いた柔粘性イオン結晶を開発した。ハーフサンドイッチ型錯体は、通常のサンドイッチ型錯体に比べて分子種が多様であり、触媒能などの機能性を持つ特徴がある。ここでは、ジアミン配位ハーフサンドイッチ型Ru錯体をカチオンとする一連のイオン結晶([1]X; Fig. 1b)を合成し、柔粘性イオン結晶相発現の可能性を探索した。検討の結果、比較的大きいアニオンを用いたCPFSA、B(CN)4およびFSA塩が各々327、331、364Kで柔粘性イオン結晶相に相転移することがわかった。

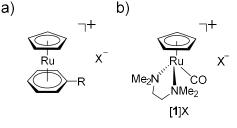


Fig. 1. Structural formulae of the (a) sandwich Ru complex, (b) half-sandwich Ru complex, and (c) anions used in our study.

1) T. Mochida, Y. Funasako, M. Ishida, S. Saruta, T. Kosone, T. Kitazawa, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 15725–15732.