

シアノボレートアニオンを含む有機金属柔粘性イオン結晶の光反応

(神戸大院理¹・神戸大先端膜工学セ²) ○井上 亮汰¹・小篠 遥¹・持田 智行^{1,2}

Photoreactivity of Organometallic Ionic Plastic Crystals with Cyanoborate Anions

(¹Graduate School of Science, Kobe University, ²Research Center for Membrane and Film Technology, Kobe University) ○Ryota Inoue¹, Haruka Koshino¹, Tomoyuki Mochida^{1,2}

In recent years, ionic plastic crystals have been actively studied, but their chemical reactivity remains unexplored. In our laboratory, we have developed numerous ionic plastic crystals with cationic sandwich complexes. In this study, we investigated the photoreactivity of these salts to explore the chemical reactivity of ionic plastic crystals. As a result, several salts led to the formation of cubane-type tetranuclear complexes upon UV photoirradiation in the ionic plastic crystal phase. In contrast, UV photoirradiation in the crystalline phase exhibited significantly lower photoreactivity.

Keywords : Ruthenium Complexes, Phase Transitions, Plastic Crystals, Photoreaction

近年、固体電解質等への応用の観点から、柔粘性イオン結晶 (IPC)が注目されている。IPC相は固液中間相の一種であり、構成分子は結晶内で激しく回転運動を起こしている。そのため固相反応にも適すると予想されるが、それらの化学反応性は未開拓である。

当研究室では、カチオン性サンドイッチ型Ru錯体を含む有機金属IPCを多数開発してきたが、多くは高温でのみIPC相を示す。ところが発表者らの研究で、いくつかの塩が室温以下でIPC相を発現することが見つかった ([1]X; **Fig. 1**)¹⁾。そこで本研究では、これらの塩の光反応性を検討した。室温でIPC相を持つ [1]BF(CN)₃ (*T*_c = 276.8 K)に20 °CでUV光照射を行うと、キューバン型四核錯体に転換した (**Fig. 2**)。¹H NMRで求めた反応率は24時間で63%であり、光生成物の構造は、再結晶後のX線構造解析によって確認した。一方、室温でIPC相を持たない[1]BMe(CN)₃ (*T*_c = 378.2 K)では、同様に光照射した場合の反応率は11%であった。この結果は、IPC相における高い分子運動性が化学反応性に寄与していることを示している。

1) 井上亮汰, 小篠遥, 持田智行, 第14回イオン液体討論会 2BO07 (2024).

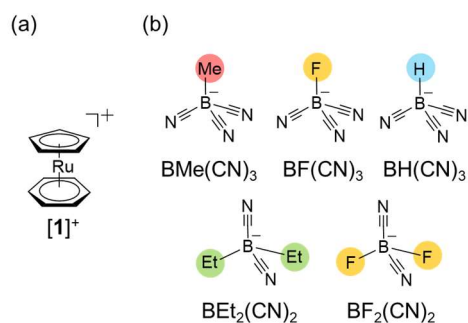


Fig. 1. Structural formulae of the (a) cation and (b) anions used in this study.

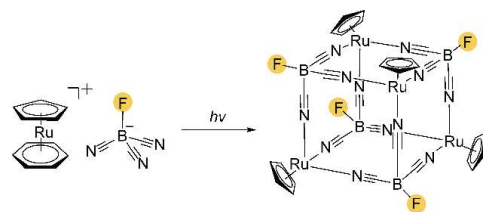


Fig. 2. Photoreaction of [1]BF(CN)₃.