

# 金属錯体の液化に基づく光機能性液体材料の創成

研究代表者

持田 智行 神戸大学大学院理学研究科 教授



## 1. 研究の背景と達成目標

私達はこれまでに、金属錯体から構成された、ユニークな機能性液体を多数開発してきた。中でもルテニウム錯体をカチオンとするイオン液体は、光・熱反応によって可逆に配位高分子固体を形成する、独特の機能性液体である。本課題では、この光反応原理の応答性と展開性の開拓を目的とする。

達成目標としては、光照射によって機能性固体に転換する多様な金属錯体系液体の実現、分子修飾による光硬化性・熱安定性の向上、光・熱による形態・イオン伝導度の制御が可能な物質の実現、および形態・弾性・粘性を可逆調節可能な物質の実現、の4項目を設定した。

## 2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

- ・光反応性イオン液体を開発し、その光・熱反応によるイオン伝導度の可逆制御を実証した。さらに、その応答性を分子設計によって制御できることを示した。現在までに多様なイオン伝導体が報告されているが、イオン伝導度を光・熱で可逆制御できる分子系はほとんどない。本研究では、光と熱でイオン伝導度を自在制御する新原理を実証した。こうした光による電氣的制御は、広範な応用性を有する。
- ・2液混合型光反応性液体を開発し、生成物の次元性制御と、迅速な光反応性・イオン伝導性制御を実現した。本系は、光刺激による配位高分子構造構築の新しい原理となる。
- ・光反応性イオン液体の重合によって、高分子型イオン液体を開発し、その光照射・熱処理による粘弾性・イオン伝導度可逆制御を実証した。さらに、架橋分子を導入し、外部刺激によってイオン液体を吸脱着可能なゲルを構築した。これらの光生成物は、カチオン性配位結合ネットワークとアニオン性共有結合鎖から構成された斬新な配位高分子である。本研究は、こうした新たなハイブリッド物質系の構築法を提示した。こうした複合系の開発は、優れた力学特性や刺激応答性の研究の展開に繋がる。

## 3. 研究成果

私達が開発した光反応性イオン液体は、光・熱反応によって、可逆に配位高分子固体を形成する（図1 a）。本課題はこの原理の応答性を検証するとともに、液体から固体、ソフトマターに至る多面的展開を行った。

第一に、この液体に光と熱を交互に加えると、イオン伝導度を可逆制御できることを実証した（図1 b）。これは、構成イオンが可逆に固定化されるためであり、外部刺激で自在にイオン伝導度を制御できることがわかった。なお、この物質では反応性が極めて遅いため、物質系を改良した結果、数倍以上の速い応答性を示す液体や耐熱性の高い系を実現した。さらに、これらの動的粘弾性を評価し、イオン伝導度との相関を解明した。なお図1の系では光照射によって弾性体が生じるが、液体が生じる系や、溶液中で結晶を生じる系など、同じ機構に基づ

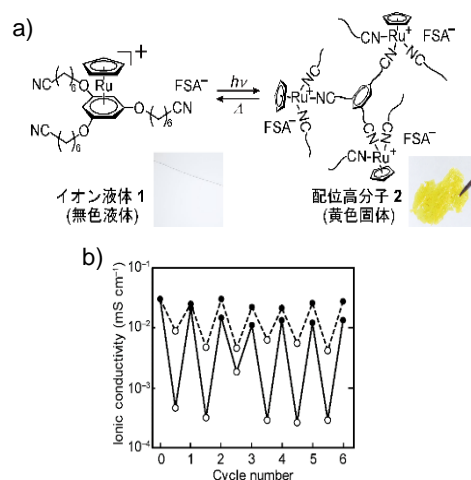


図1. (a)イオン液体と配位高分子の相互転換。(b)イオン伝導度の光・熱応答(実線は1h, 点線は10minのサイクル)。

く生成物の多様性を開拓した。

第二に、新しい光反応性機構の実現を目的として、光反応性イオン液体に架橋分子を混合した、2液混合型光反応性液体を開発した。架橋分子種によって生成物の次元性を制御できることが判明し、次元性に応じた生成物の粘性・弾性制御が可能となった。この系でもイオン伝導性制御を実現した。

第三に、高分子系への展開を目的として、重合性置換基を持つ光反応性イオン液体を開発した(図2)。それらの重合反応により、光反応特性を保持した高分子型イオン液体を合成した。この高分子は、光照射によってカチオン性配位結合ネットワークとアニオン性共有結合鎖を有する斬新な配位高分子を与えた。その光・熱による粘弾性とイオン伝導度の可逆変化を実証した。なお、この重合性イオン液体に光照射および加熱を行うと重合が起こり、高分子型イオン液体に転換することが見いだされた。これは、構成物質であるルテニウム錯体自身の触媒能に由来する興味ある現象である。さらに、この系の展開として、高分子中に架橋分子を導入したゲルを構築した。これらの可逆な光反応性とそのイオン液体吸脱離を実現した。

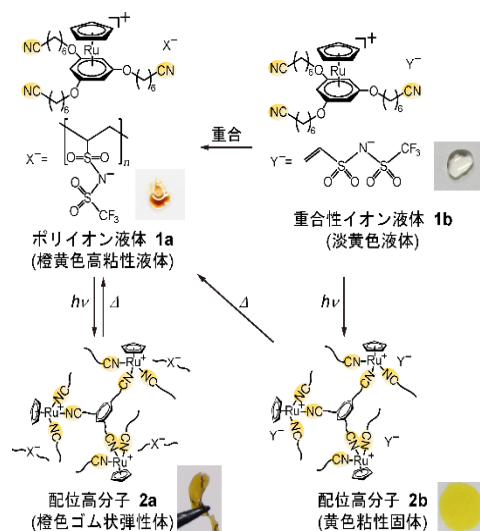


図2. 高分子型イオン液体 1a および重合性イオン液体 1b が示す構造転換。

#### 4. 今後の展開

本研究により、上述の応答機構の展開性が示され、各種の特性を持つ液体が開発された。これらを基盤として、対象を拡張する。第一に、これらの液体のゲルの開発と、その応答性の検討を継続する。第二に、複合機能の実現を目的として、高分子型イオン液体のカチオンとして、光学的・磁氣的機能を持つ分子を導入する。これらのハイブリッド物質系は、斬新な刺激応答性および力学特性を有するソフトマター研究の展開に繋がると期待される。

#### 5. 発表実績

- ・持田智行(分担執筆, 第2編第6章, 光機能性を示す金属錯体系イオン液体)「光機能性有機・高分子材料における新たな息吹」市村國宏 監修, シーエムシー出版, 2019.
- ・持田智行, "光で配位高分子を創る: イオン液体と配位高分子の可逆な結合転換", 高分子 (2020), 印刷中.
- ・R. Fan, R. Sumitani, T. Mochida, "Synthesis and Reactivity of Cyclopentadienyl Ruthenium(II) Complexes with Tris(alkylthio)benzenes: Transformation Between Dinuclear and Sandwich-Type Complexes", *ACS Omega*, **2020**, *5*, 2034–2040.
- ・R. Sumitani, H. Yoshikawa, T. Mochida, "Reversible Control of Ionic Conductivity and Viscoelasticity of Organometallic Ionic Liquids by Application of Light and Heat" *Chem. Commun.*, *in press* (2020).
- ・角谷凌, 持田智行, "サンドイッチ型ルテニウム錯体をカチオンとする光反応性ポリイオン液体ゲルの開発", 日本化学会第99春季年会(2019) ほか