



光で配位高分子を創る : イオン液体と配位高分子の可逆転換

持田, 智行

(Citation)

高分子, 69(10):525-526

(Issue Date)

2020-10

(Resource Type)

article

(Version)

Accepted Manuscript

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100476341>



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

持田智行

神戸大学大学院理学研究科化学専攻

〔657-8501〕神戸市灘区六甲台町 1-1

教授、博士（学術）

専門は物性化学（イオン液体・金属錯体）

tmochida@platinum.kobe-u.ac.jp

http://www2.kobe-u.ac.jp/~mochida/index.html

1. はじめに

イオン液体とは低融点の「塩」であり、電解質や溶媒として有用である。筆者らはこれまで、金属錯体をカチオンとする機能性イオン液体の開発を行ってきた。これらは、サーモクロミズム、発光性、磁性、触媒能など、金属錯体由来の多彩な物性・反応性を発現する、ユニークな機能性液体群である^{1,2)}。

本稿では、光照射によって配位高分子固体に転換するイオン液体について紹介する。配位高分子とは、共有結合高分子とは異なり、金属イオンが多座配位子で無限に連結された構造を持つ金属錯体である。配位高分子とイオン液体は、構造も結合様式も大きく異なるが、こうした一見全く無関係な物質間の転換が、光反応性を有する金属錯体を用いることで実現した。しかもこの変換は可逆であり、熱で元の液体に戻すことができる。

この物質設計の特徴は、有機金属錯体における配位結合の柔軟性・応答性・可逆性を用いた点にある。有機金属錯体は多彩な反応性を示す。例えばサンドイッチ型ルテニウム錯体は、光反応によって配位子の解離を起こすことが知られている。一方筆者らは、サンドイッチ型錯体に適切な分子設計（アルキル鎖の導入とフッ素系アニオンの利用）を施すと融点が低下し、イオン液体となることを示してきた。したがって、サンドイッチ型ルテニウム錯体をイオン液体化すれば、光反応性イオン液体が実現できる。

以下、このイオン液体の光反応を紹介した後、その高分子系への展開と、電子物性への展開について述べる。

2. イオン液体と配位高分子の可逆転換

図1左に示したイオン液体1は、サンドイッチ型ルテニウム錯体をカチオンとする無色液体である。この物質は、アルキル基を有し、フッ素系アニオンであるビス（フルオロスルホニル）アミド（FSA）を含んでいるため、室温で液体である（ガラス転移温度 $T_g = -53\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）。置換基末端のシアノ基が、配位高分子の形

成に重要である。

この液体に紫外光を照射すると、徐々に硬化し、数時間後には黄色のアモルファス配位高分子固体2（図1右、 $T_g = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）に変化する³⁾。この反応では、紫外光によってカチオンからベンゼン環が解離した後、ルテニウムにシアノ基が3個配位するため、三次元架橋構造が生じる。この固体は室温では柔らかいが、ガラス転移温度以下では脆い固体となる。固体2を加熱すると逆反応が起こり、 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ では1分以内に完全に元のイオン液体1に戻る。

生成した固体2は架橋構造を持つが、一般の共有結合性高分子とは性質が異なる。この配位結合は共有結合に比べて弱いため、溶媒に溶かすと各ユニットが完全に解離する。したがって一般の配位高分子と同様、分子量は定義できない。しかし本系は、一般の配位高分子とも概念的にかけ離れている。配位高分子は普通、脆い結晶性物質だが、本系は柔軟なアモルファス物質である。さらに、配位高分子は金属イオンと配位子の溶液中の自己集合で合成されるが、この物質は、液体の光照射によって直接合成できる。これらの特徴は、高分子・配位高分子の概念を拡張するだけでなく、応用上の利便性も高いだろう。

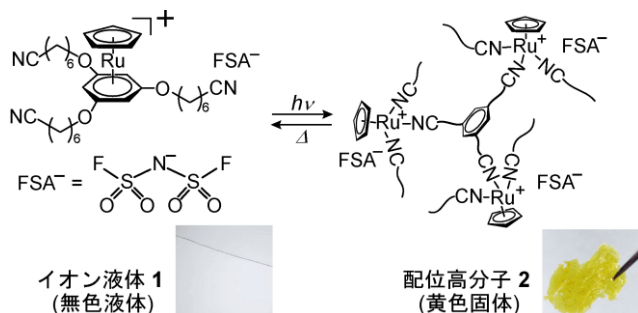


図1 イオン液体1と配位高分子2の光と熱による可逆な構造転換

3. 高分子との複合化

3.1 高分子アニオンの導入

イオン液体のカチオンあるいはアニオンを高分子化した物質はポリイオン液体と呼ばれる。これらはイオ

ン液体としての性質と、高分子としての物性を兼備するため有用である。そこで筆者らは、前節のカチオンに対して高分子アニオンを組み合わせたポリイオン液体を開発し、高分子との複合化を行った⁴⁾。

図2左上に示したポリイオン液体 **1a** は、橙黄色の高粘性液体 ($T_g = -43\text{ }^{\circ}\text{C}$) である。この液体に紫外光を照射すると、前項同様に、カチオン間に架橋構造が形成され、徐々に橙色ゴム状弾性体 **2a** ($T_g = -8\text{ }^{\circ}\text{C}$) に転換する。加熱すると、この固体は元のポリイオン液体 **1a** に戻る。このように、本系も可逆な固液転換を示した。ただし前節の配位高分子 **2** が柔軟な固体だったことと対照的に、生成物 **2a** は顕著なゴム弾性を示した。このことは、アニオンの高分子化によって生じた特性である。この固体は、アニオンの共有結合鎖とカチオン間の配位結合ネットワークを併せ持つユニークな物質であり、その力学特性・自己修復特性には興味を持たれる。

3.2 重合性イオン液体の光・熱反応

前節のポリイオン液体 **1a** は、ビニル基を有する重合性イオン液体 **1b** (図2右上) のバルク重合によって合成した。**1b** は淡黄色液体であり、イオン液体 **1** と分子形状が似ているため、同程度のガラス転移温度を持つ ($T_g = -52\text{ }^{\circ}\text{C}$)。この液体に紫外光照射を行うと、同じくカチオン間に架橋が形成され、アモルファス配位高分子である黄色粘性固体 **2b** ($T_g = -21\text{ }^{\circ}\text{C}$) に転換した。ただし、この物質は共有結合鎖を持たないため、前節の **2a** に比べて弾性率は圧倒的に小さい。

面白いことに、得られた配位高分子 **2b** を加熱すると、イオン液体 **1b** には戻らず、アニオンが重合したポリイオン液体 **1a** に転換した。この変化は予想外だったが、別の実験により、Ru ハーフサンドイッチ錯体自身が重合触媒として働いたためであることがわかった。したがって、イオン液体 **1b** に対して光照射と加熱を繰り返すと、最初のサイクルでは **2b** が生成するが、2 サイクル目以降は **1a** と **2a** の間で相互転換が起こる。

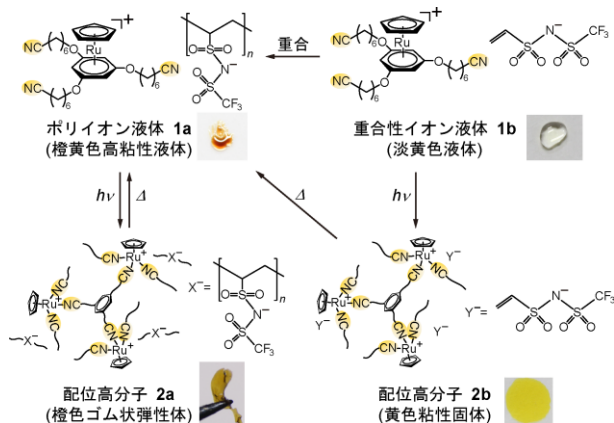


図2 ポリイオン液体 **1a** および重合性イオン液体 **1b**

が示す構造転換反応

4. イオン伝導度の可逆制御

イオン液体はイオン伝導性と難揮発性を有するため、電子デバイスにも有用である。上記の物質では光と熱によってイオンの可逆な固定が起こるため、粘弾性に加え、イオン伝導度を自在制御できる。イオン液体 **1** の室温イオン伝導度は $3 \times 10^{-2} \text{ mS cm}^{-1}$ だが、光照射すると配位高分子に転換するため、値が2桁低下して $5 \times 10^{-4} \text{ mS cm}^{-1}$ となる。この試料を加熱すると逆反応が起こり、再び元の値に戻る。このように、光照射と加熱の繰り返しによるイオン伝導度の可逆制御が実現した⁵⁾。

一方、ポリイオン液体 **1a** のイオン伝導度は、イオン液体 **1** よりもほぼ1桁小さい。これは高分子アニオンの可動性が低いためである。ここに光照射を行うと、カチオンが架橋を形成するため、イオン伝導度がさらに低下し、配位高分子 **2** より高抵抗になる。この系でも同様に、イオン伝導度が繰り返し制御できる。

重合性イオン液体 **1b** は **1** と同程度のイオン伝導度を示し、光照射で同様に値が2桁低下する。ただし、光生成物を加熱するとポリイオン液体 **1a** に転換するため、2 サイクル目以降はイオン伝導度変化がより小さい。すなわちこの物質は、履歴によってイオン伝導度に変化する特性を持つ。

外部刺激によって電導度を可逆制御できる分子物質や高分子が多数開発されているが、光でイオン伝導度を可逆制御できる化合物は少ない。これらの系では、イオンの固定化に基づく、直接的なイオン伝導度制御が実現している。

5. おわりに

以上、イオン液体と配位高分子の間の相互変換と、それに伴う粘弾性・イオン伝導度の可逆制御について紹介した。生成する配位高分子は、通常の金属錯体とも高分子とも異なるユニークな物質である。この反応はさらに、多孔性アモルファス配位高分子の合成にも適用できる。これらの結合転換は、有機金属錯体特有の光反応を用い、柔軟な配位結合を用いたことで実現した。最近、高分子研究においても、可逆的な結合や弱い相互作用の有用性が着目され、興味ある現象を生んでいる。こうした観点からも、本系の展開は有望だろう。この原理を利用して、光操作が可能なゲル等の構築をさらに進めている。

文 献

- 1) イオン液体研究最前線と社会実装, 渡邊正義 監修, シーエムシー出版 (2016), 133.
- 2) 持田智行, 日本結晶学会誌, **58**, 2 (2016).
- 3) Y. Funasako, S. Mori, T. Mochida, *Chem. Commun.*, **52**, 6277 (2016).
- 4) R. Sumitani, T. Mochida, *submitted*.
- 5) R. Sumitani, H. Yoshikawa, T. Mochida, *Chem. Commun.*, *in press*.