

令和 2 年 4 月 8 日現在

機関番号：25503

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14474

研究課題名（和文）フォトスイッチングイオン液体の開拓：価数変化を利用した液体物性の光制御

研究課題名（英文）Development of Photo-switching Ionic Liquids: Photocontrol of Liquid Properties by Valence Changes

研究代表者

舟浴 佑典（舟浴佑典）（Funasako, Yusuke）

山陽小野田市立山口東京理科大学・工学部・助教

研究者番号：20734312

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：光異性化分子であるスピロピランを用いたフォトクロミックイオン液体群を開拓した。カチオン性置換基を有するスピロピラン塩を複数設計し、得られた室温イオン液体の熱物性と光応答性を評価した。高融点の塩について、置換基とアニオンサイズを変化させ一連の誘導体を合成し、固相異性化と結晶内空間の相関を明らかにした。オニウム系イオン液体との混合により得られた液体について、液体物性とフォトクロミック特性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フォトクロミック分子骨格を有するイオン液体はこれまで内外で盛んに研究されてきたが、静電相互作用変化を伴った光異性化を示す本系は原理が大きく異なる。したがって、光による多彩な液体物性の変化が期待される。このような液体は、多彩な物性研究の新対象となるだけでなく、機能溶媒用途といった応用展開にもつながる。

研究成果の概要（英文）：Photochromic ionic liquids containing spiropyrans were developed. The salts containing cationic spiropyrans were synthesized and their thermal properties and photochromic properties were revealed. The relationship between the reaction cavity of crystal structure and crystalline-state photochromism of the salts were investigated. Binary ionic liquid mixtures of spiropyrans and onium salts were also prepared, and their liquid properties and photochromic behaviors were investigated.

研究分野：機能物性化学

キーワード：イオン液体 スピロピラン フォトクロミズム 光応答性 熱物性 極性変化 結晶構造 結晶内空間

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

イオン液体は、難揮発性、高イオン伝導性などの特徴ある性質を示し、分子デザインによって液体物性の精密制御が可能な機能性液体である。申請者はこれまで、金属錯体を用いることで、磁場応答イオン液体、ベイボ/サーモクロミックイオン液体、光硬化イオン液体などの外場応答性液体を実現してきた。これらの電子物性が制御可能な機能性液体の開発経験から、クリーンで安価な外部刺激である光によってイオン液体の液体物性を制御することができれば、溶媒用途などの面でも有用な多機能液体が実現すると構想したが、このような概念を実現した例はない。そこで本課題では、スピロピラン分子の異性化が中性分子と双性イオンの間の価数変化であることに着目し、液体物性の光スイッチングが可能なスピロピランイオン液体の開拓に取り組むこととした。

### 2. 研究の目的

本研究では、フォトクロミック分子であるスピロピラン骨格を構成イオンに組み込んだイオン液体群を開拓する。このような系では異性化に伴って、単純な1価のカチオンもしくはアニオン(スピロピラン型, SP) から双性イオン構造をもつイオン(メロシアン型, MC) へと価数変化を伴う構造変化を示すため、融点、粘度、極性、相溶性、導電性といった性質が大幅に変化する光スイッチング液体となる。①物質系の開拓、②光異性化条件の精査、③外場応答性の拡張を実現する。これまでのクロミック骨格を有する液体研究は、溶液中の異性化挙動の検討が主であり、応答に伴う物性変化は微小だが、本研究では「価数変化を利用した液体物性の制御」という新原理に基づく機能開拓を目的としている。

### 3. 研究の方法

イオン性スピロピランとして、カチオン性スピロピランを用いた系とアニオン性スピロピランを用いた系を開発対象とした。カチオン系では、ピリジニウム、イミダゾリウム、アンモニウム部位を縮環もしくはアルキルスパーサーを介して連結した塩を合成し、熱物性、粘度、光異性化特性を評価し、スピロピラン骨格に導入するアルキル鎖長、対イオンに対する物性・光応答性の依存性を精査した。アニオン系では、スルホ基の置換位置を変えた塩を複数検討し、塩の合成を試みた。あわせて、関連する固体の塩を合成し、オニウム系イオン液体との混合により得られる液体について液体物性、フォトクロミック特性を評価した。また、光異性化による輸送特性の制御について検討した。さらに、固体の塩の X 線構造解析および結晶内反応空間の解析から、光異性化条件を明らかにした。光以外の熱、応力による外場応答性についても評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) カチオン性スピロピランからなる塩

カチオン性置換基を縮環もしくはアルキルスパーサーを介して連結したスピロピランからなる塩を合成し、熱物性と光異性化挙動について評価した。アニオンには  $\text{Tf}_2\text{N}$  (bis(trifluoromethylsulfonyl)amide) もしくは FSA (bis(fluorosulfonyl)amide) を用いた。

#### ① 5'-ピリジニウム縮環型イオン液体の合成と性質

ピリジニウム環が縮環した、5'位に電荷中心 ( $\text{N}^+\text{Me}$  基) を持つカチオン性スピロピランをイオン液体化し、フォトクロミックイオン液体を実現した(図1)。

オクチル基 ( $\text{R} = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ ) を有する塩はいずれも室温イオン液体 ( $T_g = -8.4\text{ }^\circ\text{C}$  or  $-10.5\text{ }^\circ\text{C}$ ) であり、単体でフォトクロミズムを示した。吸収スペクトルでは、紫外光照射によって MC 型に特徴的な吸収が成長していく様子が見られ(図1右)、異性化率は25%程度であった。変色後の液体は、可視光の照射によって元の黄色へと戻り、十分な可逆性を示した。また、室温暗所下で熱による逆反応が進行した ( $k_{25\text{ }^\circ\text{C}} = 2.8 \times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ )。紫外光照射時の異性化率がそれほど高くはないこと、スピロピラン塩にしては熱戻りが早いことは、この液体単体の溶媒極性がイオン液体としては比較的低いことに起因する。このことは、イオン液体状態および各種溶液中での光異性化実験の結果とも矛盾しなかった。一方、アルキル鎖長の短い塩 ( $\text{R} = n\text{Bu, Me}$ ) は室温では結晶 ( $T_m > 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) として得られ、光異性化不活性であった。単結晶 X 線構造解析の結果から、結晶中のイオン間距離は  $3.2\text{--}3.4\text{ \AA}$  であり、結晶フォトクロミズムを示すヨウ化物塩 ( $d = 3.7\text{ \AA}$ ) と比較して顕著に短いことが分かった。すなわち、構造変化に必要な反応空間が結晶内に不足しているため、フォトクロミック不活性となったことがわかった。以上のように、スピロピラン塩のイオン液体可が可能であることを見だし、液体物性の置換基・アニオン依存性を明らかにした。一方、同じスピロピラン塩であっても、フォトクロミック活性はアニオンにより大きく異なることが分かった。

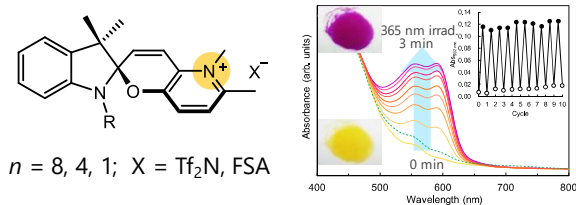


図1. ピリジニウム縮環型スピロピラン系イオン液体の構造とフォトクロミズム

## ② 5'-ピリジニウム縮環塩の結晶内反応空間と固相異性化の相関解明

前述のカチオン性スピロピランのうち、置換基 ( $R = \text{Me}, \text{Pr}, \text{Bn}$ ) およびアニオン ( $X = \text{I}, \text{NO}_3, \text{SCN}, \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{PF}_6, \text{CF}_3\text{BF}_3, \text{OTf}, \text{BPh}_4$ ) のサイズが異なる組み合わせの塩を合成し、結晶内反応空間と固相異性化の相関を明らかにした。まず、置換基が  $R = \text{Me}$  の塩について、目視観察および単結晶顕微吸収スペクトルから、 $X = \text{I}, \text{NO}_3, \text{SCN}, \text{BPh}_4$  の塩のみが結晶状態でフォトクロミズムを示していることがわかった。X線構造解析から求めた座標を用いて、ピリジニウム環とアニオンの間の反応空間を見積もったところ、フォトクロミズムを示す塩の反応空間体積は  $8.9 \text{ \AA}^3$  以上であり、異性化を示さない塩に比べて大きい傾向が認められた。すなわち、結晶フォトクロミズムの可否は構造異性化に必要な反応空間体積に依存していることを明らかにした。置換基を  $R = \text{Pr}, \text{Bn}$  と変化させた場合や、ダイヤモンドアンビルセルを用いて高圧下で光照射した場合は、光異性化が抑制された。これは、結晶内空隙が縮小したためと考えられる。すなわち、置換基変換による化学格子圧効果や物理的な圧力を用いて、光異性化挙動を制御することに成功した。スピロピランの結晶内光異性化を反応空間で定量的に評価したのは初の例であり、これらの知見は、光スイッチングデバイスの構築など結晶工学の観点からも非常に重要である。

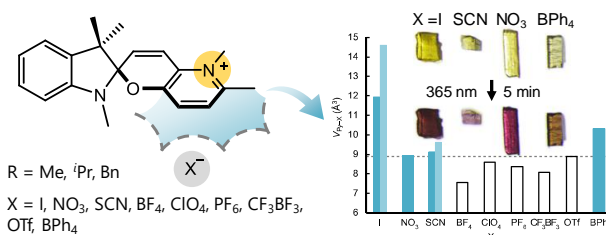


図2. ピリジニウム縮環塩の結晶内反応空間と固相異性化

## ③ 6'-ピリジニウム縮環塩の合成と性質

母骨格の拡張を目的として、電荷中心 ( $\text{N}^+\text{Me}$  基) の位置が異なる 6'-ピリジニウム縮環型スピロピラン塩を合成したところ、当初の予定とは異なり、逆フォトクロミズムを示すことが分かった (図3)。 $X = \text{I}$  の塩は黄色結晶であり、溶液中および結晶状態のいずれも、MC型として存在していることが NMR 測定および単結晶 X線構造解析から明らかとなった。溶液中では橙色

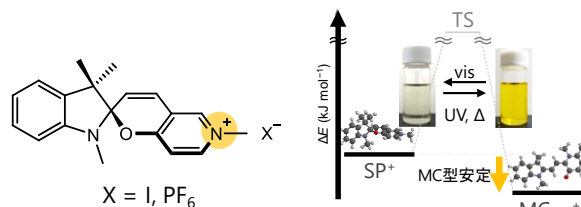


図3. 6'-ピリジニウム縮環塩の構造と DFT 計算により求めた両異性体のエネルギーダイアグラム。

(MC型)であり  $458 \text{ nm}$  に吸収を持つが、可視光を照射するとこの吸収ピークは消失し、無色の SP型に変化した (図3右)。すなわち、逆フォトクロミズムを示した。消色後の無色の溶液は、室温暗所下で徐々に元の MC型へと戻った ( $k = 1.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ )。DFT 計算の結果と合わせると、このカチオンでは MC型が電子的に安定であるために逆フォトクロミズムを示したと考えられる。一方、結晶状態では平面構造である TTC配座の MC型が積層した構造をとっており、光照射による異性化は示さなかった。

$X = \text{PF}_6$  の塩では、再結晶時の溶媒極性に応じて無色および褐色の結晶が得られた。これらは、それぞれ SP体と MC体であることが X線構造解析から明らかとなった。このように、わずかな環境の変化に応答して最安定構造が変化する系を見出した。一方、これらの塩はアルキル鎖を持たないためいずれも高融点結晶である。イオン液体化への展開を試みたが、反応中も双性イオン構造が安定となりうるため、分子修飾には工夫が必要であることが分かった。今後低融点化が実現すれば、新しい機能性液体材料としても興味深い。

## ④ カチオン性側鎖を有するスピロピラン塩の合成と性質

アルキルスペーサーを介して電荷部位を連結し、スピロピランから空間的に遠ざけた塩を設計、合成した (図4)。電荷部にはイミダゾリウム部位、アンモニウム部位、ホスホニウム部位を用いた。イミダゾリウム系塩では特定のアルキル鎖長の組み合わせにおいて室温イオン液体が得られたが、その他の四級塩では融点およびガラス転移温度は上昇する傾向にあった。一方、フォトクロミック特性はすべての塩で共通していた。紫外光を照射すると、異性化の進行とともに自身の溶媒極性変化を反映した MC体ピークのシフトが見られた (図4右)。これは、光異性化による液体物性変化を直接捉えた結果とみなすことができる。本系は、イオン部とクロモフォア部を分離することで液体物性とフォトクロミック特性を別個に制御できるため、構造と機能の微細チューニングの点で有望である。

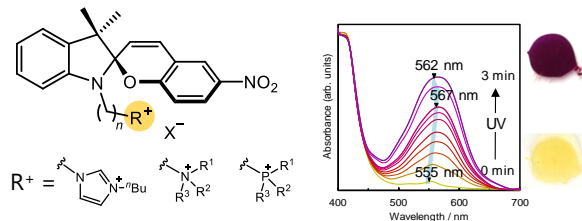


図4. カチオン性側鎖を有するスピロピラン塩の構造と光異性化に伴う MCピークシフト。

## (2) アニオン性スピロピランからなる塩

さらなる物質系の拡張を目的として、スルホ基を有するアニオン性スピロピランからなる塩の合成を試みた。対カチオン ( $A^+$ ) としては、イオン液体によく用いられる  $[Bmim]^+$  (1-butyl-3-methylimidazolium) を用いた。これらの系では、スルホ基由来の吸湿性・水溶性や、原料カチオンとの複塩の形成が原因で、フォトクロミック塩を高純度で単離するには至らなかった。より疎水性のカチオン  $[N_{2,2,2,6}]^+$  (*N,N,N,N*-triethylhexylammonium) と組み合わせた塩では、80 °C 付近に融点をもつ吸湿性の黄色アモルファス固体が得られた。この塩は固相でもフォトクロミズムを示した。以上のことから、スルホ基を有するスピロピラン塩は単離精製が困難であり、比較的高融点となることが明らかとなった。

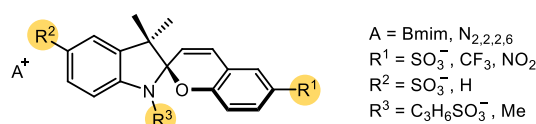


図 5. スルホ基を有するアニオン性スピロピランからなる塩の構造。

## (3) スピロピラン塩-イオン液体混合系

固体のカチオン性スピロピラン塩  $[SP]Tf_2N$  とオニウム系イオン液体  $[A]Tf_2N$  を混合することで、イオン液体  $[SP]_x[A]_{1-x}Tf_2N$  ( $x = 0.01-0.5$ ) を得た (図 6)。オニウムカチオンとしては  $[Bmim]^+$  および  $[N_{1,2,2,4}]^+$  を用いた。いずれの場合にも、 $x = 0.1$  程度以上では、高粘性の固体が得られたが、より低い濃度では液体となった。DSC 測定から、融点および融解エントロピーは  $[SP]^+$  の割合が減少するにつれて低下したが、共融混合物や複合体の生成は見られなかった。これらの全ての混合物はフォトクロミズムを示した (図 6 右)。原料の  $[SP]Tf_2N$  結晶はフォトクロミック不活性だが、イオン液体と混合することで分子の自由度が増加し光異性化したと考えられる。室温で液体の混合物の吸収スペクトルから、MC 型に帰属される吸収は 573 nm に見られた。また、逆反応の速度定数  $k_{25^\circ C}$  は  $1.7 \times 10^{-4} s^{-1}$  であった。これらの値は、有機溶媒中 ( $\lambda_{max, MC} = 553 nm, k_{25^\circ C} = 0.7 \times 10^{-4} s^{-1}$ ) に比べて SP 型が安定であることを示している。また、光照射前後におけるイオン電導度および粘度変化を調べ、光異性化に基づく構造変化由来の液体物性の変化を微小ではあるが観測することに成功した。イオン液体に溶解した中性スピロピラン分子の光異性化はいくつか報告されているが、本系ではイオン性スピロピランとの複塩とすることで、これまでと比べ 10 倍近い SP 分子の溶解を達成し、簡便にフォトクロミックイオン液体を得る手法を開拓した。さらに混和しやすいオニウム塩との組み合わせを探索することで、光応答性に優れたイオン液体の実現が期待される。

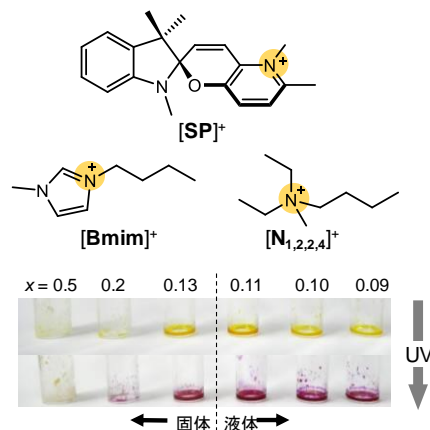


図 6. スピロピラン-イオン液体混合系液体中のカチオンの構造と、各混合比におけるフォトクロミズムの様子

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kitada Atsushi, Funasako Yusuke, Matsumoto Kazuhiko, Hagiwara Rika, Inokuchi Makoto, Fukami Kazuhiro, Murase Kuniaki	4. 巻 5
2. 論文標題 Hydronium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide <sup>2</sup> 18-crown-6 (1/1)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 IUCrData	6. 最初と最後の頁 x200162
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1107/S2414314620001625	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Funasako Yusuke, Ason Morihiro, Takebayashi Jun-ichiro, Inokuchi Makoto	4. 巻 19
2. 論文標題 Solid-State Photochromism of Salts of Cationic Spiropyran with Various Anions: A Correlation between Reaction Cavity Volumes and Reactivity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 7308 ~ 7314
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.cgd.9b01185	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Goda Kazuya, Takatoh Kohki, Funasako Yusuke, Inokuchi Makoto	4. 巻 123
2. 論文標題 Thermoresponsive light scattering device utilizing surface behavior effects between polyimide and an ionic liquid-water mixture exhibiting lower critical solution temperature (LCST)-type phase separation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 224501 ~ 224501
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5024800	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Chand Vagvala Tarun, Ooyabe Takashi, Sakai Munetoshi, Funasako Yusuke, Inokuchi Makoto, Kurashige Wataru, Negishi Yuichi, Kalousek Vit, Ikeue Keita	4. 巻 482
2. 論文標題 Synthesis and characterization of metal-diaminobipyridine complexes as low-cost co-catalysts for photo-sensitized hydrogen evolution	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 821 ~ 829
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ica.2018.07.022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Funasako Yusuke, Okada Hirochika, Inokuchi Makoto	4. 巻 3
2. 論文標題 Photochromic Ionic Liquids Containing Cationic Spiropyran Derivatives	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ChemPhotoChem	6. 最初と最後の頁 28 ~ 30
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cptc.201800197	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計24件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 舟浴 佑典、阿孫 壮太、竹林 潤一郎、井口 眞
2. 発表標題 種々のアニオンを有するスピロピラン塩における結晶フォトクロミズムと反応空間体積の相関
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 (開催中止)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 阿孫 壮太、竹林 潤一郎、舟浴 佑典、井口 眞
2. 発表標題 スピロピラン結晶が示す光異性化の反応空間に対する圧力効果
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 (開催中止)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 酒井 智隆、舟浴 佑典、井口 眞
2. 発表標題 種々のジアリールエテンのずれ応力下における光異性化条件の解明
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 (開催中止)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 舟部 志保、舟浴 佑典、井口 眞
2. 発表標題 イミダゾリウム骨格を有するスピロピラン系光応答性イオン液体の合成と光異性化過程の解明
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会（開催中止）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 舟浴 佑典、明比 唯人、井口 眞
2. 発表標題 スピロピラン/イオン液体混合系からなる塩の熱物性とフォトクロミズム
3. 学会等名 第10回イオン液体討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 舟部 志保、舟浴 佑典、井口 眞
2. 発表標題 スピロピランを含む光応答性イミダゾリウム系イオン液体の合成と物性
3. 学会等名 第10回イオン液体討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 舟浴 佑典
2. 発表標題 イオン液体研究を通して開いた物性化学の扉
3. 学会等名 第4回イオン液体研究会若手の会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 阿孫 壮大、竹林 潤一郎、舟浴 佑典、井口 眞
2. 発表標題 スピロピラン結晶の光異性化反応における反応空間の影響
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 舟部 志保、鬼塚 綾華、舟浴 佑典、井口 眞
2. 発表標題 スピロピラン部位を含む光応答性イミダゾリウム塩の合成と物性
3. 学会等名 2019年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Funasako, H. Okada, M. Inokuchi
2. 発表標題 Spiropyran Ionic Liquids That Exhibit Photochromism
3. 学会等名 The 8th International Congress on Ionic Liquids (COIL-8) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 舟部 志保、岡田 拓恭、舟浴 佑典、井口 眞
2. 発表標題 アニオン性スピロピランを含むフォトクロミックイオン液体の合成と物性
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 阿孫壯大、竹林潤一郎、舟浴佑典、井口眞
2. 発表標題 カチオン性スピロピランを含む塩の合成と結晶構造
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 舟浴佑典、堀端修人、吾妻のぞみ、井口眞
2. 発表標題 スピロピランを含む光応答性アンモニウム系イオン液体の合成と極性制御
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 阿孫壯大、竹林潤一郎、舟浴佑典、井口眞
2. 発表標題 カチオン性スピロピランを含む塩の光異性化と結晶構造
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Funasako, H. Okada, M. Inokuchi
2. 発表標題 Synthesis and Photochromic Properties of Ionic Liquids Containing Cationic Spiropyran
3. 学会等名 The 8th TOYOTA RIKEN International Workshop on Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Ason, J.-i. Takebayashi, Y. Funasako, M. Inokuchi
2. 発表標題 Crystal Structure and Photochromic Behavior of Salts Containing Cationic Spiropyran
3. 学会等名 The 9th TOYOTA RIKEN International Workshop on Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 舟浴佑典
2. 発表標題 光応答性イオンで創るソフトマテリアル：構造と機能の光制御
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 阿孫壮大、舟浴佑典、井口眞
2. 発表標題 カチオン性スピロピランを含むフォトクロミック結晶に対するアニオンと置換基の効果
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 舟浴佑典、吾妻のぞみ、井口眞
2. 発表標題 フォトクロミック部位を有する光応答性アンモニウム系イオン液体の合成と性質
3. 学会等名 第8回イオン液体討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 舟浴佑典、岡田拓恭、井口眞
2. 発表標題 イオン性スピロピランを含むフォトクロミックイオン液体の合成と性質
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	井口 眞  (Inokuchi Makoto)  (80291821)	山陽小野田市立山口東京理科大学・工学部・教授    (25503)	