

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：54701

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15357

研究課題名(和文) 光応答性分子・イオンで創るフォトスイッチング液体材料の機能物性開拓

研究課題名(英文) Discovering Functional Properties of Photo-switching Liquids Containing Photoresponsive Molecules and Ions

研究代表者

舟浴 佑典 (Yusuke, Funasako)

和歌山工業高等専門学校・生物応用化学科・助教

研究者番号：20734312

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：光応答性分子であるスピロピランやジアリールエテンを用いたフォトクロミックイオン液体群を開拓した。イミダゾリウム基を有するスピロピラン塩やジアリールエテン塩、光酸発生型スピロピランと有機超強塩基の組み合わせからなる塩を複数設計し、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。結晶として得られた高融点の塩について、化学的格子圧力や物理的静水圧により結晶内空間を制御し、固相異性化挙動との相関を明らかにした。

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。本課題で新しく発見した光酸発生型スピロピラン系イオン液体は、イオン液体の機能化を従来の疎水性イオン液体だけでなく、プロトン性イオン液体にも拡張できる可能性を有している。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 and diarylethenes were developed. The spiropyran and diarylethene salts containing imidazolium group, and the salts obtained from 1:1 mixture of spiropyran photoacid and organic superbase were synthesized and their thermal properties and photochromic properties were revealed. In the crystalline spiropyran salts with high melting points, the reaction cavities of crystal structure were controlled by chemical pressure and physical hydrostatic pressure, and the relationship between the cavity changes and the crystalline-state photochromism of the salts was investigated.

研究分野：機能物性化学

キーワード：イオン液体 空間 スピロピラン フォトクロミズム 光応答性 プロトン移動 熱物性 結晶構造 結晶内

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

近年、発光材料・機能性色素・有機半導体といったエレクトロニクス分野や、小分子分離・固定化などのエネルギー分野において、高度に機能化された液体材料が注目を集めている。単体で液状の材料は可塑性・加工性に優れ、塗布や噴霧が可能のため固体材料に比べて様々な応用形態があり、溶媒や分散材が不要なため機能が高密度で保持される。機能性物質の液化法として、母骨格に運動自由度の高い置換基を導入し、適切なフッ素系アニオンと組み合わせる「イオン液体化」がしばしば用いられる。また近年、 π 共役系機能分子に、複数の分岐アルキル鎖を導入して液体化した分子機能液体が注目を集めている。我々はこれまで、特徴ある電子物性を示す金属錯体群をイオン液体化することで、多数の外場応答性液体を実現してきた。さらに、近年ではフォトクロミック分子であるスピロピランの室温イオン液体化に初めて成功し、独自の分子設計に基づく液化手法が有機機能分子にも適用可能であることを示した。

そこで本課題では、フォトクロミック分子やイオン対を液状化することで、融点・粘度・極性・相溶性といった性質が光で大幅に変化するフォトスイッチング液体材料を普遍的に開拓し、液化により得られる新機能物性を創出することとした。

2. 研究の目的

本研究では、光に応答して構造変化を示すフォトクロミック分子・イオンを液化することで、融点・粘度・極性・相溶性・導電性といった性質が光で大幅に変化する液体材料の普遍的開発法を開拓し、液化により得られる新機能物性を創出する。これらは、光応答性材料の機能を保持、あるいは高機能化しつつ、加工性・可塑性に優れた液体材料へと転換するという新概念に基づいており、動的機能性、反応性、外場応答性の舞台となる。

本系で用いるフォトクロミック分子は、物質ごとに光異性化の機構が異なるため、液化によってさまざまな機能開拓が期待できる。例えば、①極性変化を示すスピロピラン (SP) 系では、静電相互作用変化を利用した液体物性 (融点、粘度、極性、相溶性など) 変化が可能となる。②幾何構造変化が小さく、電子構造変化の大きいジアリールエテン (DAE) 系では、応答速度が液体の粘性に支配されにくく高速スイッチング液体として有望である。③分子間の二量化 / 開裂を伴うヘキサアリールビイミダゾール (HABI) 系では、集合構造が大きく変化し、結合の組み合わせと複数の異性体生成を伴うため、多段階・多状態変化を誘発できる可能性がある。以上のように、本研究では光応答性を有する新規液体材料の普遍的な開発手法と機能開拓を目的とする。

3. 研究の方法

フォトクロミック分子である SP・DAE・HABI の三系統を対象とし、光物性変化を示す塩の開拓を行った。SP 系では、イミダゾリウム部位を鎖長の異なるアルキルスぺーサーを介して連結した塩を設計・合成し、熱物性を評価した。また、光応答性を分光学的および速度論的に解析し、アルキル鎖長と対イオン依存性について調べた。高融点結晶として得られた塩については、化学格子圧力と物理的な静水圧が反応空間に与える影響をダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧化 *in situ* 顕微分光法によって定量的に議論した。また、SP 類縁体を配位子として有するソルバトクロミック金属錯体を合成し、配位子の電子状態が錯形成有無でどのように変化するかを調べた。DAE 系では、イミダゾリウム部位を有する塩を合成し、熱物性と光応答性の鎖長依存性について調べた。また、これらの塩をオニウム系イオン液体と等モル混合した系や、電解質高分子に固定化したフィルムと光応答性および繰り返し耐久性を比較し、分子の自由度と関連付けた。HABI 系では、新たにイミダゾリウム基を有するロフィン二量体塩や単量体塩を設計し、その合成経路開拓に取り組んだ。

4. 研究成果

(1) SP 系

①イミダゾリウム基を有する SP イオン液体
アルキルイミダゾリウム基を、アルキルスぺーサーを介して連結したスピロピラン塩を設計・合成した (図 1; **1-5**)。アニオンには Tf₂N⁻ (bis(trifluoromethylsulfonyl)amide) を用いた。アルキル鎖長が熱物性に及ぼす影響を調べた。末端アルキル基 (R) は、R = Me (**1**; $T_g = 17.0^\circ\text{C}$)、R = Et (**2**; $T_g = 12.0^\circ\text{C}$)、R = ⁿBu (**3**; $T_g = 3.4^\circ\text{C}$) と伸長するに従って、融解後の過冷却液体が示すガラス転移温度の低下が見られた。アルキルスぺーサー長 (炭素数 n) も伸長とともにガラス転移点が低下する傾向にあり、**4** ($n = 6$; $T_g = -6.4^\circ\text{C}$) ではガラス転移温度が氷

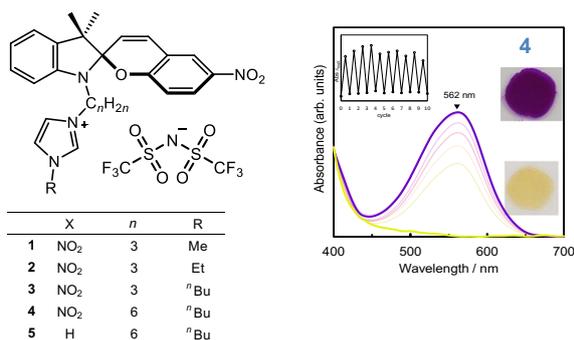


図 1. イミダゾリウム基を有する SP 系イオン液体 **1-5** の構造と **4** のフォトクロミズム

点下以下の塩が得られた。**3** 前駆体（ヨウ化物アニオンを含む塩）の単結晶 X 線構造解析から、これらのアルキル基は熱振動パラメーターが大きく disorder しており、結晶中の分子運動の増加に大きく寄与していると推察された。一方、スピロピランの置換基 X について、ニトロ基から無置換にした場合には、わずかにガラス転移温度が低下した（**5**, X=H, $T_g = -15.4^\circ\text{C}$ ）。以上のことから、適切な分子設計により SP 系イオン液体の T_g 低下を達成し、**5** 系統の室温イオン液体が得られた。

5 を除くこれらの液体は、イオン液体状態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液体は紫色へと着色し、MC 型に特徴的な吸収が成長していく様子が見られた（図 1 右）。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。室温暗所下では、熱による逆反応と正反応（サーモクロミズム）が同程度の時間スケールで競合していることが、速度論解析から明らかとなった。この現象は希薄溶液中でも見られたため分子特有の性質と考えられるが、イオン液体状態ではサーモクロミズムが早く、熱戻りが遅い傾向にあった。

② 光酸発生型 SP と有機超強塩基からなるイオン液体

図 2 に構造を示す酸 H[MC] は光照射によってプロトンの放出を伴い SP へ変化する特徴を持つ。ここでは、H[MC] と有機超強塩基である TMG (1,1,3,3-tetramethylguanidine) および mTBD (7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene) の組み合わせからなるプロトン性イオン液体を設計・合成した。

酸と塩基を混合した後に適切な洗浄操作を繰り返すことで、[HTMG][SP] の生成が認められた。この塩は単体（アモルファス固体状態）では光に応答しないが、MeOH 中でフォトクロミズムを示した。吸収スペクトルでは 300 nm および 438 nm にピークが見られ（図 2 下）、前者は SP 型、後者は H[MC] 型の構造に対応する。この状態に可視光（400–700 nm）を照射すると、438 nm のピークはほぼ消失し、300 nm のピーク強度が増加した。この SP 型の状態は、熱によって一部が H[MC] 型へと戻り、調製直後の状態が回復した（ $k = 5.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ）。すなわち、溶液中かつ部分的ではあるが、酸塩基混合物とプロトン性イオン液体の相互転換が実現した。一方、mTBD と組み合わせた塩は、より複雑なフォトクロミズムを示した。

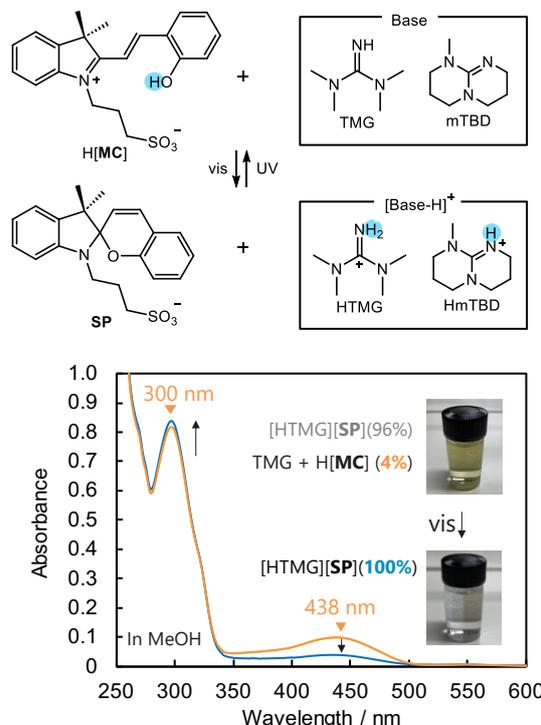


図 2. 光酸発生型 SP/有機超強塩基からなるイオン液体の構造変化と MeOH 溶液のフォトクロミズム

③ 力による SP 塩結晶の反応空間制御

カチオン性スピロピランを含む塩[SP]X は結晶状態で光異性化する。過去に、これらの塩の結晶中における空隙（反応空間）が 8.9 \AA^3 以上のときに光異性化が起こることを明らかにしてきた。ここでは、反応空間体積 V_{cavity} の異なる[SP]X (X = NO₃, SCN, BPh₄, I) について、静水圧を作用させたときの光異性化挙動を調べた。

常圧下の[SP]NO₃ ($V_{\text{cavity}} = 8.9 \text{ \AA}^3$) はフォトクロミズムを示すが、この結晶に静水圧を印加すると、0.9 GPa までは色変化を示し、吸収スペクトルでは、565 nm 付近に光異性化に対応するピークが現れた（図 3）。すなわち、0.9 GPa までは光異性化に必要な反応空間は保たれていると考えられた。静水圧を 1.1 GPa まで印加すると、光照射による色変化と吸収スペクトルの変化は見られず、静水圧により反応空間が収縮し、光異性化の抑制が起こったためと考えられる。

他の[SP]SCN ($V_{\text{cavity}} = 9.6 \text{ \AA}^3$)、

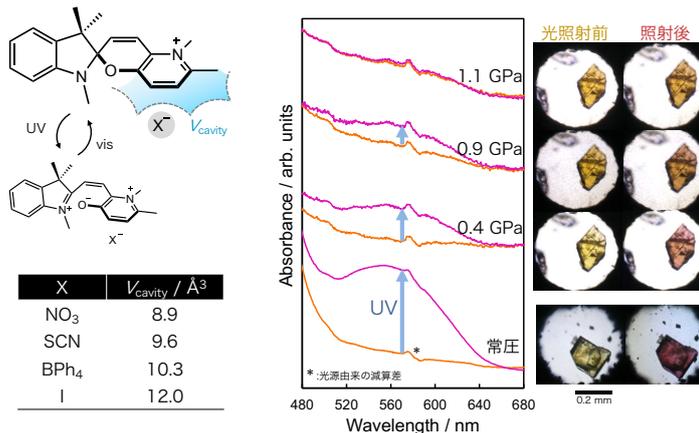


図 3. [SP]X の構造と、常圧から圧力を印加していった際の光照射前後における吸収スペクトルおよびフォトクロミズムの様子

[SP]BPh₄ ($V_{\text{cavity}} = 10.3 \text{ \AA}^3$)、[SP]I ($V_{\text{cavity}} = 12.0 \text{ \AA}^3$)の3つの結晶についても静水圧実験を行ったところ、いずれの結晶も常圧から低圧域では光異性を示した。しかし、[SP]SCN では 1.5 GPa、[SP]BPh₄ では 1.3 GPa、[SP]I では 2.4 GPa 以上の静水圧によって光異性が抑制された。この結果は、常圧の V_{cavity} が大きい結晶ほど、抑制には強い応力が必要であり、静水圧が結晶内の反応空間に効果的に作用していることを示している。

④SP系配位子を持つソルバトクロミック錯体の開発

キレート配位構造を有するスピロオキサジン配位子 (L^{SO} 、図4)を設計・合成し、錯形成の有無による電子密度変化によって L^{SO} の光異性挙動がどのように変化するかについて調べた。

また、窒素二座配位子と錯形成することでソルバトクロミック錯体を与える $[\text{Cu}(\text{acac})]^+$ と反応させ、 $[\text{Cu}(\text{acac})(L^{\text{SO}})]\text{BPh}_4$ を得た。 L^{SO} は溶液中ではほとんどが SO 型として存在し、フォトクロミズムを示さなかった。しかし、錯形成後は MC 型由来の 590 nm の吸収が紫外光照射で増加し、可視光照射で減少した。すなわち、錯形成による光異性化制御を実現した。これは、錯形成により配位上の電子密度が低下し、異性化後の構造が安定化されたためと考えられる。

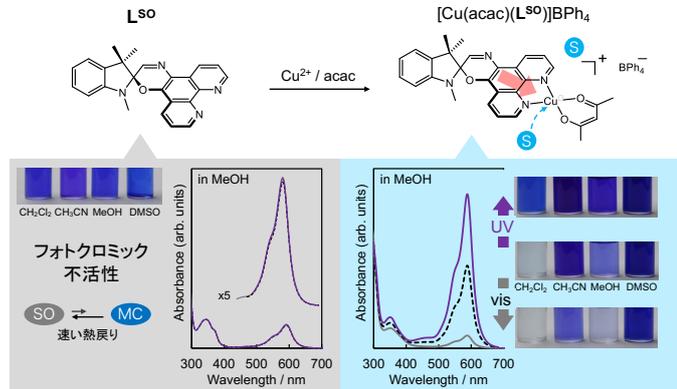


図4. L^{SO} の錯形成前後におけるフォトクロミック活性の変化

(2) DAE系

①カチオン性 DAE を含むイオン液体

ジアリールエテン骨格を有する光応答性液体の開発を目的として、イオン液体に広く用いられるイミダゾリウム骨格を有する塩 (図5; $n=4, 6$) を合成した。また、熱物性とイオン液体状態におけるフォトクロミック特性を評価した。この系では、電荷分散や共役長の変化によるイオン間相互作用変化に基づく液体物性の変化が期待される。

いずれの塩も室温で固体として得られ ($n=4$: $T_m = 60.7 \text{ }^\circ\text{C}$, $n=6$: $T_m = 72.7 \text{ }^\circ\text{C}$) たが、融解後は結晶化せず、過冷却イオン液体として存在した。また、この状態でフォトクロミズムを示した。無色のイオン液体に紫外光 (254 nm) を3分間照射すると、紫色に変化し、 $\lambda_{\text{max}} = 568 \text{ nm}$ の閉環体由来の吸収ピークが見られた。変色後の液体に可視光を照射すると、元の無色の状態にほぼ可逆的に戻った。変色後の紫色液体は熱によっても徐々に退色した。この退色は、 $n=4$ の塩 ($\tau_{1/2} = 51 \text{ h}$) に比べ、 $n=6$ の塩 ($\tau_{1/2} = 16 \text{ h}$) のほうが速く進行した。これは、より長いアルキル基を持ち疎水性雰囲気が強くなるため、電荷が局在した閉環体構造が不安定となったことが原因だと考えられる。

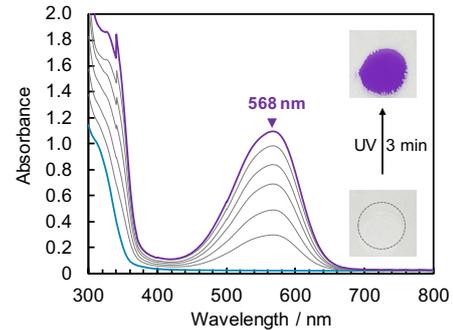
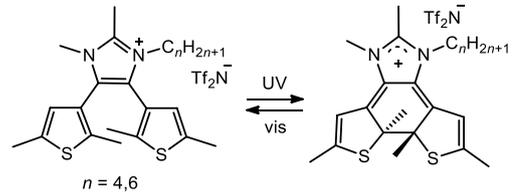
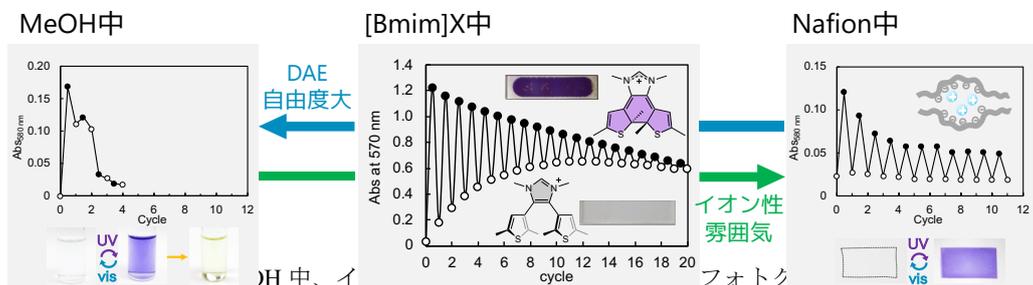


図5. DAE系イオン液体の構造とフォトクロミズム

②DAE塩-イオン液体/電解質高分子混合系

①で用いた DAE 塩 ($n=1$ 、対アニオン PF_6^-) と $[\text{Bmim}]\text{X}$ の混合によりフォトクロミックイオン液体を得た。DAE 塩を 0.83mol% 含む試料に紫外光を照射すると紫色にフォトクロミズムを示し、可視光を照射すると退色した。フォトクロミック耐久性を調べると、回数を重ねるごとにピーク強度の変化幅は減少し、徐々に分解が認められた (図6)。一方、塩の MeOH 溶液に対する



繰り返し光照射では 5 回以内にフォトクロミック活性が失われ、イオン液体に溶解することで耐久性が増加していた。電解質高分子 (Nafion) 中では、さらに耐久性の向上が見られ、周囲のイオン雰囲気や DAE カチオンの自由度が安定性の向上に寄与していると考えられる。

(3) HABI 系

イミダゾリウム基を有する HABI 系物質の合成を検討した。図 7 に示す経路で目的の塩 **4** の合成を試みたが部分的に生成したロフィン二量体 **3** は光に敏感であり、単離は困難であることが分かった。このため、単量体ロフィン塩 **5** を合成した。今後、これらの塩の二量化や光応答性について検討する予定である。

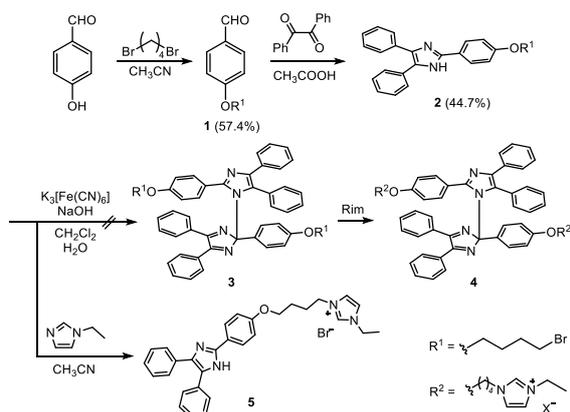


図 7. イミダゾリウム基を有するロフィン単量体および二量体の合成経路

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Funasako Yusuke, Miyazaki Haruka, Sasaki Takuro, Goshima Kenta, Inokuchi Makoto	4. 巻 124
2. 論文標題 Synthesis, Photochromic Properties, and Crystal Structures of Salts Containing a Pyridinium-Fused Spiropyran: Positive and Negative Photochromism in the Solution and Solid State	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 7251 ~ 7257
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpccb.0c04994	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, Konishi Shohei, Inokuchi Makoto	4. 巻 402
2. 論文標題 Photochromic nafion films containing cationic diarylethenes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 112831 ~ 112831
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2020.112831	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7件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 舟浴佑典、森恵祐、長濱佑美、小西将平、井口眞
2. 発表標題 Photochromic Behavior of Ionic Liquids and Films Containing Cationic Diarylethenes
3. 学会等名 第11回イオン液体討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 舟浴佑典、森恵祐、長濱佑美、小西将平、井口眞
2. 発表標題 Synthesis and Photochromic Properties of Photoresponsive Ionic Liquids and Films Containing Cationic Diarylethenes
3. 学会等名 第31回日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 舟浴佑典、伊藤友理香、阿孫壮太、井口眞
2. 発表標題 圧力を用いた結晶内空間の変化によるスピロピラン塩のフォトクロミズム制御
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 舟浴佑典
2. 発表標題 外場応答性イオンで創るスイッチング液体材料の機能物性開拓
3. 学会等名 2021年度高専研究ネットワーク講演会「高専発！イオン液体材料研究の新展開」（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 舟部志保、岡村健吾、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オン液体の熱物性と光異性化挙動
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会
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 顕微分光法を用いたジアリールエテン結晶のずれ応力下における光異性化条件の精密化
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉岡采, 金子昌央, 舟浴佑典, 井口眞
2. 発表標題 有機結晶に対するずれ応力効果の赤外顕微測定
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2020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 (25503)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------