

令和 5 年 5 月 25 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21210

研究課題名（和文）イオン液体で配位高分子を創る：融けて塗れ、自己修復する配位高分子の開発

研究課題名（英文）Development of Meltable and Self-Healing Coordination Polymers Containing Ionic Liquid Components

研究代表者

持田 智行（Mochida, Tomoyuki）

神戸大学・理学研究科・教授

研究者番号：30280580

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本課題では、イオン液体を素材とする、新しいタイプの低融点配位高分子を開発した。ここではシアノ系アニオンを含むイオン液体と金属塩の反応によって、オニウムカチオンを内包する一連のアニオン性配位高分子を合成した。それらがいずれも不一致融解を示すことを見出し、その機構を分光学的に解明した。熔融状態から急冷すると、多くがガラス化した。これらの物質の融点の傾向とガラス化の条件は、カチオンの分子構造と相関していた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、融解する配位高分子がいくつか報告され、それらは加工性やガラス形成能の点で注目されている。本研究では、イオン液体を用いて低融点配位高分子を合成する方法論を開拓し、多成分からなる配位高分子における不一致融解現象の一般性を示した。これらの結果は、低融点配位高分子の物質設計およびガラス化能制御の指針として、今後の機能性配位高分子開発に有用である。

研究成果の概要（英文）：The aim of this study is to develop meltable coordination polymers using ionic liquids. A series of anionic coordination polymers containing ionic liquid cations were synthesized by the reaction of ionic liquids and salts containing cyanide anions. These materials exhibited incongruent melting, and the mechanism was elucidated spectroscopically. Most of the coordination polymers vitrified upon rapid cooling from the molten state. The observed melting trends and vitrification conditions depended on the cation structure in the materials.

研究分野：物性化学、無機錯体化学

キーワード：イオン液体 配位高分子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

配位高分子は優れた機能性物質として知られるが、その多くは高温でも融解せず、熱分解を起こすのみである。また配位高分子は通常、柔軟性・加工性・自己修復性に欠け、膜形成にも適さない。これらの点は有機高分子とは対照的であり、配位高分子の実用化を阻む要因でもある。したがって、融解し、加工性を持つ配位高分子の開発は、これらの研究と応用の展望を拓くものである。研究開始当時、融解する配位高分子がいくつか知られ、興味を持たれはじめていたが、多くは高融点だった。比較的低温(例えば 150 以下)で融解する配位高分子もいくつかあったが、それらはいずれも低次元構造を持つ塩だった。

私達は近年、種々の金属錯体を低融点化(イオン液体化)して機能性液体をつくる研究を進めてきたが、配位高分子の低融点化は不可能だった。ところが私達は、イオン液体と金属塩の反応によって、イオン液体含有配位高分子を構築する斬新な方法を見出した。すなわち本研究開始の前年、サンドイッチ錯体からなるイオン液体と、架橋性アニオンの金属塩の反応によって、イオン液体を組み込んだ配位高分子が初めて実現し、この物質は加熱によって融解を示した(Kimata & Mochida, *Chem. Eur. J.*, 2019)。しかしながら、この物質自身は高融点であり、高温では熱分解を起こした。そのため融解機構の検討や、より広範な展開には適さなかった。そこで、この物質設計を拡張して、通常のおニウム系有機イオン液体を配位高分子化すれば、有用な低融点配位高分子が系統的に開発できると着想した。本研究課題は、こうした経緯に基づいて計画された。

2. 研究の目的

本研究では、イオン液体を素材とした柔軟な配位高分子の開発を目的とした。配位高分子は通常の高分子材料とは異なり、一般に融解せず、可塑性に欠け、成膜にも適さない。本課題では、これらの常識に挑戦し、配位高分子の新しい可能性・展開性を拓くことを意図した。私達は前項で示したように、イオン液体を含む配位高分子を創る斬新な物質構築法を見出した。そこで本課題では、この方法を適用して種々の低融点配位高分子を開発し、その融解機構を解明することとした。さらに、イオン液体成分の含有に由来する自己修復能や膜形成能の実現を目標とした。

3. 研究の方法

シアノ系多座配位子をアニオンとする各種の有機イオン液体と、同じアニオンのアルカリ金属塩の反応によって、イオン液体含有配位高分子の合成を試みた。この物質設計の特徴は、イオン液体の対アニオンが配位高分子の架橋配位子を兼ねるため、1:1 の反応で複塩が生成する点にある。検討の結果、トリシアノメタニドアニオン($C(CN)_3^-$ 、以下 TCM と略記)を対アニオンとする場合に結晶性物質が得られたため、それらの結晶構造解析を行い、次元性および架橋トポロジーを評価した。さらに熱測定を行い、生成物の熱安定性および融点を評価し、構成分子種の構造との相関を検討した。いずれの物質でも不一致融解(分解融解)が観測されたため、その機構解明のために、高速熱測定、ラマン分光、および X 線回折測定を行った。さらに超高速 DSC によって、溶融状態からの急冷によるガラス形成の条件を検討した。

4. 研究成果

(1) 合成および結晶構造

イオン液体[cation][TCM]と当量の $K[TCM]$ をエタノール/エーテルから再結晶することによって、イオン液体カチオンを含有する一連の配位高分子 $[cation]_n[K(TCM)_2]_n$ を合成した(図 1a、用いたカチオンおよびその略称を図 1b に示した)。これらの固体は、原料を無溶媒条件下、メノウ乳鉢上で擦り合わせるメカノケミカル合成でも定量的に生成した。より長い置換基を導入した場合には、配位高分子は生成しなかった。

これらの配位高分子は、6 配位のカリウムイオンが TCM アニオンで連結されたアニオン性配位高分子骨格からなり、イオン液体カチオンがこれらの間隙に位置していた(図 2)。 NEt_4 含有配位高分子は 3 次元、他の配位高分子は 2 次元のネットワーク構造を有していた。これらは非多孔性の配位高分子であり、dense MOF とみなすことができる。

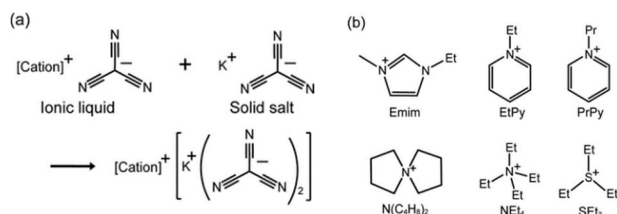


図 1. (a) イオン液体含有配位高分子の合成スキーム、および (b) イオン液体に含まれるカチオンおよびその略称。

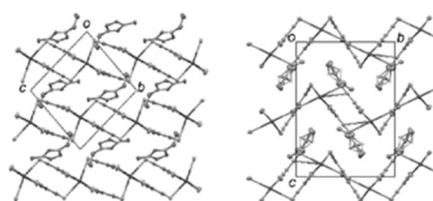


図 2. Emim 含有配位高分子(左)および SEt_3 含有配位高分子(右)の結晶構造。二次元シートの面内方向からの投影図。

(3) 融解挙動

これらの配位高分子は低融点であり、融点は 73 ~ 192°C の範囲にあった。これらの融点は、原料のイオン液体の融点と直線的に相関しており (図 3)、このことは、低融点のイオン液体からは低融点の配位高分子が生成することを示している。ただし、この融解は不一致融解 (分解融解) であり、融解と同時に K[TCM] の微結晶が析出し、この固体と、イオン液体を主成分とする液体からなる固液混合物が生成した。この過程は、形式的には図 1a の反応の逆反応といえる。K[TCM] の析出は、これらの配位高分子の融点において、イオン液体相への K[TCM] 結晶の溶解度が低いことが原因である。この固液混合物をさらに昇温すると、微結晶が徐々に溶解し、240°C 付近で均一液体となった。ただし熱安定性の低い SEt_3 含有配位高分子は、この温度に達する前に分解した。DSC でもこうした融解挙動に対応する吸発熱ピークが観測された。例として、112 で不一致融解を示す Emim 含有配位高分子の融解過程の偏光顕微鏡写真を図 4 に示した。これらの物質の相挙動の模式図を図 5 にまとめた。

これらの配位高分子は、融解で生じた不均一状態から、自発的に再構成を起こすことがわかった。Emim 含有配位高分子の融液を 250°C から通常の冷却速度で冷却すると、先に K[TCM] の微細結晶が析出し、固液混合物が生じた。ところが、この混合物を室温で放置すると徐々に再構成を起こし、数日間で全体が配位高分子の多結晶に転換した。この過程は偏光顕微鏡観察、ラマン分光、および DSC でも確認された。こうした自己修復的な現象は配位高分子ではきわめて珍しく、特筆される事柄である。この現象は、上述のように [Emim][TCM] と K[TCM] から無溶媒条件で Emim 含有配位高分子が形成されることを考えると熱力学的にも合理的であり、イオン液体成分を含むことに由来する特徴的な現象ともいえる。

(4) ガラス化

これらの配位高分子の均一熔融状態 (250°C) からの急冷によるガラス化を、超高速 DSC を用いて検討した。その結果、通常の冷却条件では不均一混合物が生じるが、急冷すると配位高分子の結晶が形成され、さらに早い速度 (10 ~ 5000 K/s) で冷却するとガラス化が起こることが判明した。ガラス化に必要な冷却速度は物質に応じて大きく異なり、融点ではなく、カチオンの柔軟性と相関していた。すなわち、骨格あるいは置換基が比較的剛直な物質は冷却時に結晶化しやすく、それらのガラス化には、より大きな冷却速度が必要だった。この結果は、ガラス化能が高い配位高分子の構築には柔軟なカチオンの使用が適していることを示している。

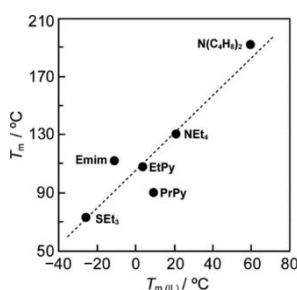


図 3. 合成した配位高分子の融点 (縦軸) と構成イオン液体の融点 (横軸) の相関。

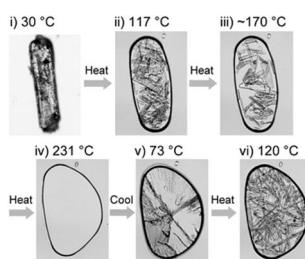


図 4. Emim 含有配位高分子の偏光顕微鏡写真。i-iv) 融解過程、v) 冷却後、および vi) 再加熱後。

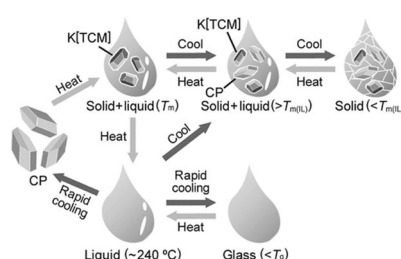


図 5. 合成した配位高分子の典型的な相挙動の模式図。

(5) 意義と展望

本課題では、シアノ系多座配位子をアニオンとするイオン液体と、同じアニオンの金属塩の反応によって、イオン液体を構成成分とする配位高分子を合理的に設計・構築した。この物質設計の要点は、共通アニオンを有する塩の反応によって、双方のカチオンを含む複塩を構築する点にある。生成した配位高分子はイオン液体成分を含んでいるため低融点となり、不一致融解を示した。さらに、この融解機構を解明し、融解およびガラス化条件を支配する要因を明らかにした。これらの結果は、溶解性配位高分子の設計およびそのガラス化能制御の指針として有用である。

現在のところ、配位高分子における不一致融解の報告例はほとんどないが、合金や鉱物などの多成分固体では一般的な現象である。したがって、不一致融解は、融解を示す配位高分子の報告例が増えるにつれて、より一般的に見出されるようになるだろう。また本研究は、配位高分子の融解現象の分析における超高速 DSC の有用性を示したものである。

展望として、ここで合成した物質は非多孔性の配位高分子だったが、この方法を展開することによって、多孔質配位高分子も合成可能だろう。また、この系では冷却過程で固液混合物が生じたため、融解塗布による均質な配位高分子膜形成はできなかったが、イオン液体相への溶解度が高い金属塩を用いることで、この問題を回避できる可能性があるだろう。本物質系で観測された配位高分子の自己修復的な現象は斬新であり、配位高分子の膜利用展開に関する新たな可能性を示すものである。

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 2件）

1. 著者名 Mochida Tomoyuki, Qiu Yi, Sumitani Ryo, Kimata Hironori, Furushima Yoshitomo	4. 巻 61
2. 論文標題 Incongruent Melting and Vitrification Behaviors of Anionic Coordination Polymers Incorporating Ionic Liquid Cations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 14368 ~ 14376
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c02147	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Mochida Tomoyuki, Qiu Yi, Funasako Yusuke, Inokuchi Makoto, Noguchi Mariko, Fujimori Hiroki, Furushima Yoshitomo	4. 巻 58
2. 論文標題 Ionic liquid-containing coordination polymer: solvent-free synthesis, incongruent melting, and glass formation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 6725 ~ 6728
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC01375D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 3件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 角谷凌, 持田智行
2. 発表標題 Rhodium-Containing Ionic Liquid for the Solvent-Free Formation of Coordination Polymers
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 T. Mochida, R. Sumitani
2. 発表標題 Construction of Amorphous Coordination Polymers From Liquid Metal Complexes
3. 学会等名 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Mochida, R. Sumitani
2. 発表標題 Ionic Liquid Derivatives Containing Photoreactive Organometallic Cations: Reversible Transformation into Coordination Polymers in Response to External Stimuli
3. 学会等名 6th Iberoamerican Meeting on Ionic Liquids (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 持田智行
2. 発表標題 イオン液体の光反応によって配位高分子を創る
3. 学会等名 ラドテック研究会 第168回講演会 (招待講演)
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 分担者	桑原 大介 (Kawahara Daisuke) (50270468)	電気通信大学・研究設備センター・准教授 (12612)	
研究 分担者	藤森 裕基 (Fujimori Hiroki) (80297762)	日本大学・文理学部・教授 (32665)	

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
---------	---------