

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620046

研究課題名(和文)液体で配位高分子をつくる：光と熱による機能・形状の自在設計

研究課題名(英文)Preparation of Coordination Polymers from Liquids: Phase Transformation by Heat and Light

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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、光・熱によって可逆な固液転換を起こす金属錯体物質を実現した。この物質は、シアノ基を導入したサンドイッチ型Ru錯体からなるイオン液体である。この液体に紫外光を照射すると、徐々に黄色のアモルファス配位高分子に転換した。この反応では、光でサンドイッチ構造が開裂したのち、金属イオン間をシアノ基が架橋した配位高分子が形成される。生成した固体を加熱すると逆反応が起こり、元のイオン液体に戻った。この反応は分子間・分子内の結合転換を伴っており、分子性液体と配位高分子固体という、全く異なる結合様式を持つ物質の間の可逆な相互転換が実現した。

研究成果の概要(英文)：An ionic liquid has been developed that transforms into an amorphous coordination polymer when exposed to ultraviolet light and returns to liquid form when heated. The solid-liquid transformation is fully reversible. The ionic liquid contains a cationic ruthenium sandwich complex with cyano groups. This study reveals a method that creates coordination polymers by exposing liquids to light.

研究分野：物性化学

キーワード：イオン液体 メタロセン 配位高分子 有機金属錯体 ルテニウム錯体 光反応

1. 研究開始当初の背景

近年、配位高分子錯体の合成と機能性に関する研究が内外で盛んである。配位高分子は金属イオンと有機配位子の組み合わせからなる物質群であり、電子物性やガス吸着能など多彩な機能を示すことで知られている。これらの配位高分子は、通常は溶媒を用いた溶液反応で合成される。ところが本課題では、イオン液体を光硬化させて配位高分子化する、新たな配位高分子合成法の実現を目的とした。以下に、研究開始当初の背景を述べる。

ルテニウムを中心金属とするサンドイッチ型錯体は、多様な化学反応性を有する物質群であり、光・熱によって配位構造が可逆転換する物質が存在する。ここで着目した反応を図1に示す(Mann, et al., *Organometallics*, 1982)。スキーム左のサンドイッチ錯体のアセトニトリル溶液中に UV 光を照射すると、アレーン配位子が脱離し、Ru イオンにアセトニトリルが3分子配位した錯体 ($[\text{CpRu}(\text{NCCH}_3)_3]^+$ 、以降トリアセトニトリル錯体と略記)が生成する。また、この錯体をアレーン配位子存在下で加熱すると、元のサンドイッチ錯体に戻る。私達は、この反応を利用すれば、光・熱による可逆物質転換が実現できると考えた。

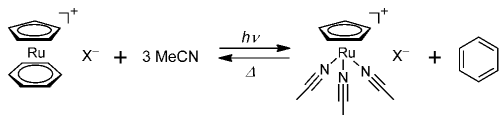


図 1. サンドイッチ型ルテニウム錯体のアセトニトリル中での光反応. 熱によって逆反応が起こる。

この仮説を検証するための基礎実験として、トリアセトニトリル錯体に対して、種々のドナー原子を持つ多座アレーン配位子を溶液中で反応させた (Mori, Mochida, *Organometallics*, 2013, 科研費基盤 B 2012 の成果)。その結果、適切なドナー原子を置換基に含むアレーン配位子では、アレーン配位構造が熱力学的に安定であり、キレート配位構造が速度論的に安定であることを見出した。さらに、熱・光によって、これらの配位構造の間で相互転換が起こりうることを示した(図2)。

この実験結果を基盤として、本課題の発想に至った。図 1, 2 の反応は溶液内反応であるが、出発物質のサンドイッチ錯体がイオン液体であり、かつ分子内にシアノ基を有する置換基が導入されていれば、この反応は溶媒が不要になる (ニート状態で反応する) と考えた。イオン液体とは融点 100°C 以下の塩であり、機能性液体として活発な研究が行われている物質群である。私達はこれまでに様々なサンドイッチ錯体をイオン液体化してきた。従って、同じ分子設計を適用すれば、この錯体もイオン液体化できると考えた。こうした分子設計に基づいて、光照射によって直接配位高分子に転換し、熱によってイオン液体に

戻る物質を立案した。これらは「液体で作り」

「熱で融ける」斬新な配位高分子となろう。このように本提案は、「イオン液体」と「配位高分子」という質的に全く異なる物質系の相互転換に挑む挑戦課題である。こうした系は、イオン液体と配位高分子の両分野をつなぐ、分野横断的な機能材料構築の方法論を与える。

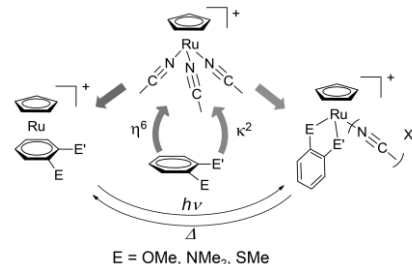


図 2. トリアセトニトリル錯体 ($[\text{CpRu}(\text{NCMe})_3]^+$) と多座アレーン配位子の溶液反応で生じる生成物、およびそれらの相互転換。

2. 研究の目的

本課題では、光照射によって配位高分子固体に転換する液体を開発することを目的とする。そのために、光・熱で可逆な配位転換を起こすルテニウム錯体をイオン液体化し、その光・熱反応性を検証する。こうして、外場による固液転換制御を実現し、金属錯体の新たな集積体構築法を開拓する。

3. 研究の方法

(1) 物質合成

分子内・分子間での配位結合転換機構を組み込んだ金属錯体系イオン液体 (図 3) を合成した。これらは、サンドイッチ型ルテニウム錯体をカチオンとし、フッ素系アニオンである $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ (通称 FSA) と組み合わせた物質である。シアノアルキル基を 3 個組み込む分子設計は、ベンゼンの光解離後にドナー原子が 3 個ルテニウムに配位することを考慮したものである。アルキル鎖長 (図中の n) が 3 および 6 の物質を合成した。これらの物質は、アセトニトリル中でトリアセトニトリル錯体とアレーン配位子を加熱し、アニオン交換を行うことによって合成した。

さらに別途、同じ原料から、(熱力学的に安定な) 同じ組成を有する配位高分子を合成できることを確認した。すなわち、ジクロロメタン中、トリアセトニトリル錯体とアレーン配位子を室温で反応させることにより、黄色のアモルファス配位高分子を合成した。

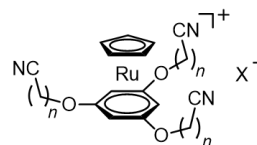


図 3. 合成したサンドイッチ型ルテニウム錯体系イオン液体 ($X = \text{FSA}; n = 3, 6$)

このほかに、置換様式が異なるカチオン（シアノ基またはシアノメチル基がアレーン配位子に直結した分子）の合成を検討したが、これらはサンドイッチ錯体を形成しにくいことが判明した。

(2) 物性および反応性の評価

合成した液体について DSC 測定を行い、熱物性（ガラス転移温度、融点、相転移エントロピー）を評価した。あわせて、粘度の温度依存性を測定した。さらに、この液体に紫外光を照射し、光反応性の評価を行った。配位高分子が生成することを NMR、IR、UV スペクトルより確認し、転換率・転換速度を求めた。生成した配位高分子を加熱すると逆反応が起こり、イオン液体に戻ることを確認した。この反応過程を DSC 測定によって追跡した。

なお、当初は合成・精製がより容易な $n=3$ の物質について検討を行ったが、このイオン液体は高融点であり（ 84°C ）、いったん融解した後は室温で液体状態を保つが、極めて高粘度であった。そのため光硬化速度が極めて低く、かつ低反応率（ $\sim 50\%$ ）であった。そのため、アルキル鎖を伸長した $n=6$ のイオン液体について、反応挙動を詳細に検討した。

4. 研究成果

本研究では、光で配位高分子に転換し、熱でイオン液体に戻るルテニウム系金属錯体を開発した。それらの光および熱応答性を明らかにした。実現した相互転換の模式図を図 4 に示した。

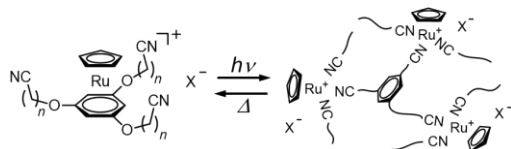


図 4. イオン液体と配位高分子の光・熱による相互変換 ($n=6$, $X = \text{FSA}$). 右図ではメチレン鎖を略記してある

以下、この系の合成および反応性について述べる。合成したイオン液体(図 4 左, $n=6$)は、ガラス転移温度が -58°C の無色液体であり、トリアセトニトリル錯体とアレーン配位子をアセトニトリル中で加熱することによって合成できる。一方、同じ反応をジクロロメタン溶液中、室温で行うと、シアノ基が Ru 中心に配位して、分子間が架橋された黄色のアモルファス配位高分子が生成した(組成は図 4 右)。このように、反応条件によってイオン液体または配位高分子を選択的に合成可能であった。これは、前者が熱力学的、後者が速度論的な生成物であること示すものである。そうすると、光・熱による両者の相互転換が可能と予想される。

実際、このイオン液体を石英板にはさんで紫外光を照射すると、表面から徐々に黄色に変化し、5 時間後には全体がフィルム状の黄

色固体に変化した(図 4)。生じた固体は、架橋構造を持つアモルファス配位高分子であった。ここでは紫外光によってアレーン配位子が解離した後、配位子のシアノアルキル基部分がルテニウム間を架橋し、配位高分子が生じている。ただし転換率は 80%程度であり、サンドイッチ型構造が一部配位高分子内に残っていた。これはおそらく、未解離のカチオンが架橋構造内に取り込まれるためと推測される。また、この固体を 130°C で加熱すると、アレーン配位子が再びルテニウムに配位し、1 分程度で完全に元のイオン液体に戻った。なお生じた配位高分子は一般の溶媒には不溶であるが、アセトニトリルには溶解して、原料錯体として回収できる。

本研究では以上のように、光・熱によって、イオン液体と配位高分子の間で可逆な相互転換を起こす物質を実現し、その転換過程を評価した。この反応は、分子間・分子内の結合様式の劇的な転換を伴っている。本成果は、分子性液体と配位高分子という、全く異なる結合様式を持つ物質間の転換を実現した点で重要である。さらに、これは液体の光照射によって配位高分子を生成する、新しい配位高分子合成法である。従来、配位高分子は溶液反応で合成されてきたが、この方法は、配位高分子の領域を拡張する意義を持ち、フォトリソグラフィ、光造形、あるいは光接着技術として、産業上も有用な基本原理となる可能性がある。光照射で固化する物質として、一般に光硬化性樹脂が良く知られているが、それらは可逆性を持たない。ところが今回の物質は、熱で再び液体に戻る特性を持つため、繰り返し利用が可能となる。現状では光硬化速度が遅い欠点があるが、今後の研究において、分子修飾による応答性改善を予定している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Y. Funasako, S. Mori, T. Mochida, Reversible Transformation between Ionic Liquids and Coordination Polymers by Application of Light and Heat, *Chem. Commun.*, 査読有, **52**, 2016, 6277–6279
DOI:10.1039/C6CC02807A

[学会発表] (計 4 件)

- ① T. Mochida, Y. Funasako, S. Hamada, Organometallic ionic liquids from sandwich complexes: Liquid properties and chemical reactivities, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, 2015.12.15–20, Honolulu (USA)
- ② 上田 嵩大, 持田 智行, 光照射によって配位高分子を生成するイオン液体の開発、第 6 回イオン液体討論会、2015. 10. 26-27, 同志社大学 (京都府・京都市)
- ③ 上田 嵩大, 舟浴 佑典, 持田 智行、サン

ドイッチ型ルテニウム錯体を用いた光硬化性イオン液体の応答性制御、日本化学会第 95 春季年、2015. 03. 26-29, 日本大学 (千葉県・船橋市)

- ④ 東 智美, 上田 嵩大, 小紫 愛菜, 持田 智行、サンドイッチ型ルテニウム錯体系イオン液体の熱物性に対する置換基の効果、日本化学会第 95 春季年、2015. 03. 26-29, 日本大学 (千葉県・船橋市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

持田 智行 (MOCHIDA Tomoyuki)
神戸大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：30280580

(2) 研究分担者

桑原 大介 (KUWAHARA Daisuke)
電気通信大学・研究設備センター・准教授
研究者番号：50270468