

「可逆応答性を有する光硬化性液体の開発と反応性の評価」

神戸大学大学院理学研究科

持田 智行

1 研究の背景と目的

光硬化性樹脂等のフォトポリマーは、産業上きわめて重要な物質であるが、いったん光硬化すると、液体には戻せない。ところが申請者らは最近、金属錯体を用いることにより、光硬化後、熱で再び液体に戻せる光硬化性液体を実現した (Funasako, *et al.*, *Chem. Commun.*, 2016)。この物質は金属を含むイオン液体である (図 1a)。反応の様子を図 1b に写真で示した。この物質は無色透明な液体だが、紫外光照射によって硬化し、黄色固体となる。この固体を 90℃に加熱すると、元の液体に戻る。この過程は可逆であるため、この液体は再利用可能な光硬化性物質とみなせる。

こうした可逆的な光硬化特性は、従来のフォトポリマーではほぼ不可能であり、錯体化学としての基礎研究の上でも、将来の産業技術のシーズとしても画期的である。この成果を発展させ、幅広い展開につなげるには、反応性の評価と機能開拓が必要である。また、関連物質の広範な探索が、

反応のさらなる制御性につながる可能性がある。本課題では、こうした背景のもと、新たな光硬化性イオン液体の物質開発を進め、機能の評価を行うこととした。



図 1. (a) 光硬化を起こすイオン液体の構造式。(b) 液体の光硬化前後の写真。左が液体、右が固体。石英板の下半分に液体がはさんである。

2 研究方法・研究内容

私達が考案した光硬化性ルテニウム錯体の分子設計は、イオン液体のカチオンとして、分子内に置換基としてシアノ基を有するサンドイッチ錯体を用いる方法である。図 1 にあげた分子は、カチオンの置換基にシアノ基を有しており、これが光解離後にイオン間を架橋する部分となる。反応機構を図 2 に示した。当初は、この物質系のシアノアルキル基の置換基の拡張を目指していたが、目的物の合成・精製が難しく、反応速度が本質的に遅いという難点があった。

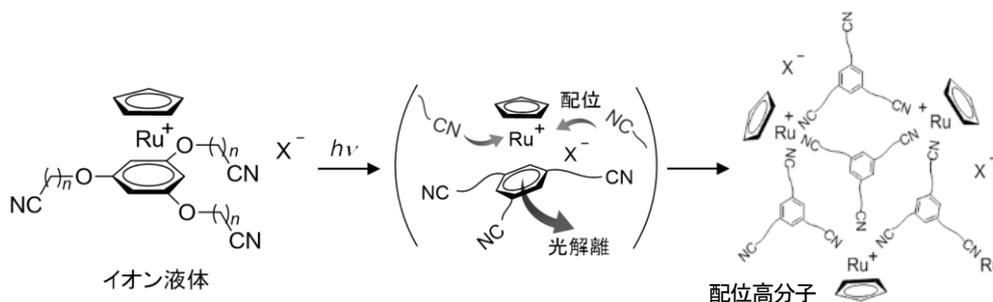


図 2. カチオン側にシアノ基を導入した光硬化性イオン液体の光硬化原理

一方、原理は同じだが、シアノ基をアニオン側に導入した場合 (図 3) にも、同様に光硬化が起こることが前年度に見出された (上田ら、日本化学会年会、2016 年 3 月)。このイオン液体に直接 UV 光を照射すると、配位子のアレーン環が脱離したのち、アニオン

のシアノ基がルテニウムに配位して錯体間が架橋される。このタイプの物質は、より簡便に合成でき、かつ反応がより迅速に起きるため、有用性が高い。そこで本研究では、このタイプの光硬化性物質の開発を進めることとし、テトラシアノボラートを対アニオンとするイオン液体 $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5\text{-R})(\text{C}_6\text{H}_6)][\text{B}(\text{CN})_4]$, $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ を合成した。以降、アルキル鎖が炭素数 8、16 個のカチオンを有する塩を、それぞれ **[1]** $[\text{B}(\text{CN})_4]$ 、**[2]** $[\text{B}(\text{CN})_4]$ と略する。これらの塩の熱物性を評価し、さらに光反応性を検討した。その結果、液体の照射によって、配位高分子またはキューバン型多核錯体の結晶が生成することがわかった。生成した配位高分子および 4 核錯体について、その熱反応を検討した。

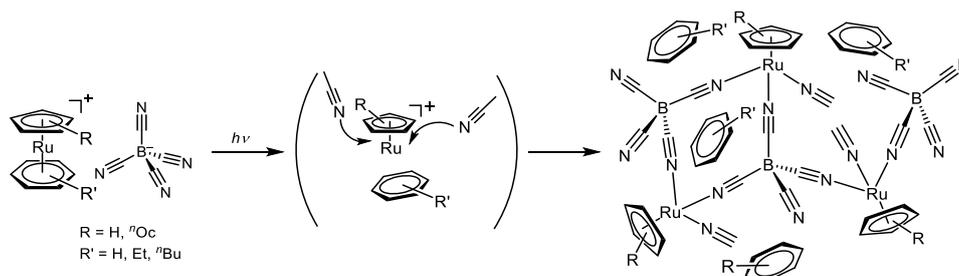


図 3. アニオン側にシアノ基を導入した光硬化性イオン液体の光硬化原理。脱離したベンゼン配位子は容易に除ける。

3 研究成果

3-1. イオン液体の合成と物性

$[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ に対して、対応するアルキル Cp 配位子のナトリウム塩を反応させる方法によって、目的カチオンの PF_6 塩を合成した。さらに、 $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ でアニオン交換を行うことによって、目的のイオン液体である $\text{B}(\text{CN})_4$ 塩を良好な収率で合成した。

DSC を用いて、これらの熱物性を評価した。**[1]** $[\text{PF}_6]$ ($T_m = 158.6^\circ\text{C}$) は、同じ置換基を arene 環側に有する異性体 $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_8\text{H}_{17})][\text{PF}_6]$ ($T_m = 85.8^\circ\text{C}$) より大幅に高融点であった。arene 側に置換基を導入すると、対称性が低下するため低融点化すると考えられる。また、**[2]** $[\text{PF}_6]$ ($T_m = 209.2^\circ\text{C}$) はより高融点であった。長鎖アルキル基間の分子間力のために高融点化したとみられる。**[1]** $[\text{B}(\text{CN})_4]$ は結晶化せず、 -63°C でガラス転移のみを示した。したがって、この物質は安定に室温で液体として存在する。一方、**[2]** $[\text{B}(\text{CN})_4]$ は室温で固体として得られ、 64.4°C で融解した。

3-2. イオン液体のニート状態での光反応性

室温で液体として得られた **[1]** $[\text{B}(\text{CN})_4]$ について、光反応を検討した。イオン液体を石英板上に塗布し（開放系）、ニート状態で UV 照射を行うと、光硬化が進行し、黄色固体が生成した。この生成物は偏光顕微鏡観察の結果、アモルファス固体であることが確認できた。ところが、このイオン液体を石英ガラスではさんで照射を行った場合（密閉系）、多結晶の生成が確認できた（図 4）。例えば部分的に石英ガラスで覆って照射を行うと、覆った部分のみに結晶が生成する（図 4c）。スペクトル等の比較から、この結晶生成物は配位高分子ではなく、後述するキューバン型 4 核錯体であることが判明した。アレーン環に置換基を導入したイオン液体の場合、光反応では配位高分子のみが生成する（上田、日本化学会年会 2016）。ところが、このイオン液体では、条件に応じて異なる光生成生成物が生成することが明らかとなった。

この現象については、以下の解釈が考えられる。解放系では、光照射でカチオンから脱離するベンゼンが、反応直後に表面から出ていくため、速度論的生成物である配位高分子を与える。ところが密閉系の場合、ベンゼンが系中に残るため、流動性が保たれることとなり、熱力学的生成物であるキューバン型錯体が生成する。配位子に長鎖アルキル基が導入されていることも流動性が高い原因であり、このこともキューバン型錯体の生成を促進していると考えられる。また、別途合成した無置換の(アルキル基を持たない)4核錯体では、結晶化には溶媒分子が必要であることが分かっている。そのため、長鎖アルキル基が生成物の良好な結晶性にも寄与していると推測される。



図4. 光反応生成物の偏光顕微鏡写真。(a) 密閉系、(b) 開放系、および(c) 左半分のみを石英ガラスで覆った状態で光照射した場合の生成物。

3-3. イオン液体の溶液状態での光反応性

このイオン液体をメタノール溶液とし、UV光照射を行ったところ、徐々に黄色針状結晶が析出した。単結晶X線構造解析を行った結果、この結晶は、図5に示したキューバン型4核錯体であることが判明した。この錯体は $B(CN)_4$ アニオン4個が4個のRuイオン間を架橋した中性の多核錯体であり、 $B(CN)_4$ 部分が正四面体構造であるため、立方体からは大きく歪んだ骨格形状が形成されていた。イオン液体の直接光反応で生成したアモルファス配位高分子とは組成が同じであるが、トポロジーが異なり、規則構造を持つ。溶液中では分子の拡散が容易であるために、自己集合によって熱力学的に安定な、架橋が閉じた4核錯体が生成したものと考えられる。この結晶では、分子間を長鎖アルキル基が埋めるように配列していたため、無置換の4核錯体とは異なり、結晶中には空隙が存在しなかった。そのため、無置換4核錯体とは対照的に、この錯体は窒素・水素などのガス吸脱着能は示さなかった。

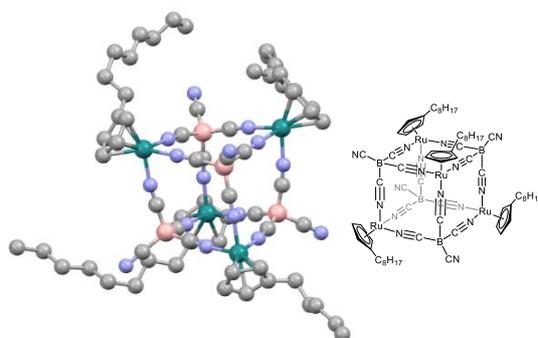


図5. イオン液体 $[1][B(CN)_4]$ の溶液中での光反応によって生じた4核錯体の分子構造(X線解析の初期構造)。右側は構造式。

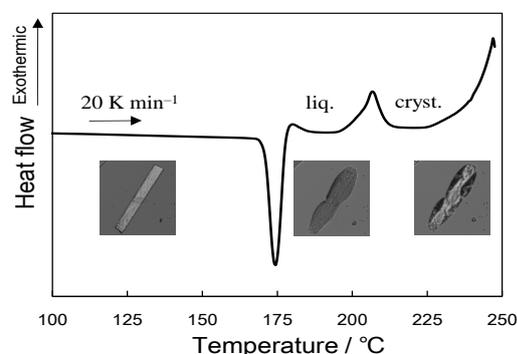


図6. イオン液体 $[1][B(CN)_4]$ の光反応で生じた4核錯体のDSC曲線、および対応する温度における写真。

3-4. 光生成固体の熱反応性

[1][B(CN)₄]の光照射で生成したキュバン型4核錯体を加熱すると、171 °Cで融解を起こした後、直後に発熱反応を起こして結晶化した。図6にDSC曲線と写真を示した。この結晶を冷却しても元の錯体には戻らず、各種のスペクトルと偏光顕微鏡観察から、この結晶はキュバン型錯体とは異なる配位構造を持つことが示唆された。現時点では生成物の構造は不明だが、キュバン型錯体は高い歪を有するため、より安定な配位構造への変化が起きていると考えられる。このことを検証するため、[2][B(CN)₄]の光照射で得られた4核錯体についても熱反応を検討した。この錯体でも同様に、融解(110 °C)につづいて発熱反応(170 °C付近)が観測され、両者は明瞭に分離されて観測された。一方、光反応で生成した配位高分子についても熱反応を検討した結果、一部が4核構造に変化する可能性が見出された。ただし、これは予備的な結果であるため、今後さらに検証を行う必要がある。

4 生活や産業への貢献および波及効果

本研究では、光硬化性液体を構築する新原理を拡張した。光硬化性物質に対しては、リソグラフィや接着用途など、産業上の様々なニーズがある。したがって、本研究および関連する成果は、産業シーズとしても将来性に富む。本研究自体は基礎研究段階だが、電気電子技術や3D印刷技術等への基本原理としての展開も構想できる。錯体物質のソフトマター展開は、近年応用の面からも注目されているアプローチである。光硬化原理の拡張や、適用性の拡張は、これらの物質の応用範囲を拡げ、適用概念自体を変革する可能性につながる。