



## 液体で創るソフトクリスタル

持田 智行

神戸大学大学院理学研究科・教授  
(A02 公募班 研究代表者)



私たちは現在、「非常識な液体を創る」という目的を掲げて、金属錯体でイオン液体をつくる研究を行っています（図1）。しかし、元々は有機結晶の物性研究を行っていました。ちょうど学生の時分に分子結晶の科研費重点領域が開始し、「結晶内で分子が動き、反応する」という研究に大変感銘を受けました。これらの流れを本領域のコンセプトに垣間見れることを感慨深く感じます。私自身はその後、固体磁気共鳴の研究に参画した後、分光学的な興味から、金属錯体の研究を開始しました。

その後、神戸大着任を機に、それまでの固体研究から離れ、液体研究を始めることにしました。通常は固体である金属錯体を、液化できたら面白いと考えました。しかし、実際どうやって金属錯体を液化するかは大問題です。そこでイオン液体に着目しました。イオン液体は低融点のイオン結晶なので、その分子設計が、そのまま金属錯体の低融点化に使えらると思えました<sup>[1]</sup>。

研究の第一段階は、金属錯体のイオン液体化の条件を見つけることでした。苦労しましたが、最初にフェロセン錯体の液体化に成功すると、あとは同じ方法で、いろいろな錯体が液化しました<sup>[2]</sup>。第二段階は「機能性液体の創出」です。スピנקロスオーバー液体<sup>[3]</sup>、サーモクロミック液体<sup>[4]</sup>、ベイポクロミック液体<sup>[5]</sup>（蒸気で色が変わる液体）など、新しい液体のコンセプトを、この5-6年で次々に実現しました。ちなみに結晶のベイポクロミズムは加藤領域代表が開拓された現象で、多くの関連研究が展開していますが、液体のベイポクロミズムは類例が皆無なため、なかなか引用もされません。

今は第三段階として、「液体で構造を創る・空間機能を創る」という研究を始めています。唐突に思えるかもしれませんが、液体を固めて直接固体にする、というのが私達の発想です。図2に例を示しました<sup>[6,7]</sup>。これらの液体に紫外光を当てると光反応を起こし、そのままアモルファス配位高分子に転換します。これは、サンドイッチ型 Ru 錯体が光解離を起こす性質から考案したものです。配位高分子は、ほぼ例外なく溶液反応で合成されますが、私達の手法は、液体に光をあてて配位高分子をその場生成する画期的な合成法です。

図2のスキーム(a)で生成した固体は、熱で再び液体に戻ります。そのため光硬化性樹脂等とは異なり、繰り返し利用できます。いっぽう、スキーム(b)で生成した固体は、ランダムに架橋された多孔質構造を持つため、ガス吸脱着能を示します。ナノ粒子の生成を目的として、この反応を有機溶媒中で行ってみました。すると

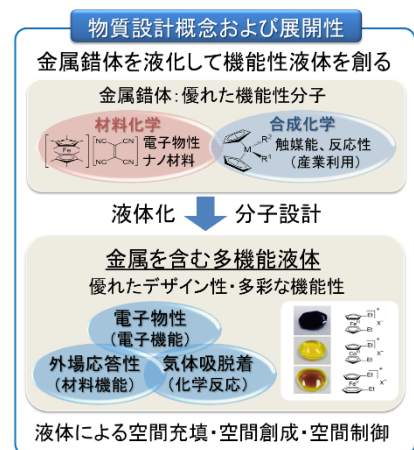


図1. 金属錯体のイオン液体化のコンセプト

全く予想外に、サイコロ型の4核錯体や一次元配位高分子など、面白い構造体の微結晶ができることがわかりました（筑波大・西堀先生との共同研究）。

このように、本課題を通じてイオン液体で固体をつくる研究が進みつつあり、共同研究によって、上述の粉末構造解析や、結合状態の解析、ゲルへの展開、物性の開拓なども進みつつあります。一方、うまく液化しなかった金属錯体もありますが、その一部は柔粘性イオン結晶<sup>[8]</sup>や低融点配位高分子<sup>[9]</sup>になり、これらもソフトクリスタルの良い検討対象であることがわかってきました。

以上、私たちの物質開発を概観させて頂きましたが、本領域での研究を機に、一周巡って固体の研究に戻ってきた感があります。領域を通じ、いろいろな先生方に共同研究やディスカッションの機会をいただき、日々感謝です。

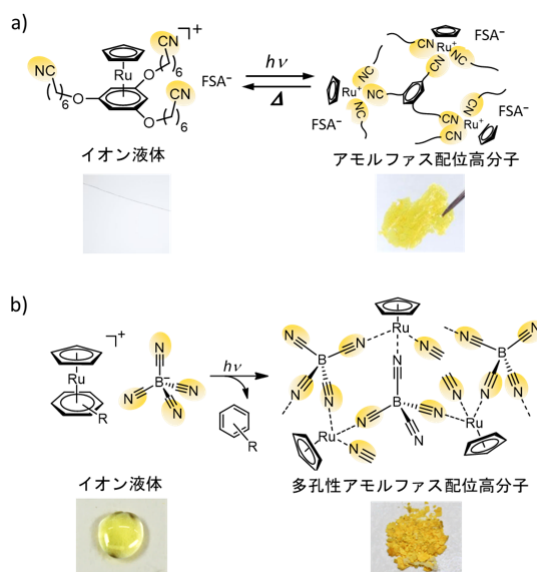


図2. (a) 光と熱でアモルファス配位高分子に可逆転換するイオン液体。(b) 光で多孔性配位高分子を与えるイオン液体。

- [1] 持田智行, 日本結晶学会誌, **58**, 2–6 (2016). DOI:10.5940/jcrsj.58.2
- [2] T. Inagaki, T. Mochida, M. Takahashi, C. Kanadani, T. Saito, D. Kuwahara, *Chem. Eur. J.*, **18**, 6795–6804 (2012). DOI:10.1002/chem.201200151
- [3] M. Okuhata, Y. Funasako, K. Takahashi, T. Mochida, *Chem. Commun.*, **49**, 7662–7664 (2013). DOI: 10.1039/C3CC44199G
- [4] T. Tominaga, T. Mochida, *Chem. Eur. J.*, **24**, 6239–6247 (2018). DOI: 10.1002/chem.201800333
- [5] Y. Funasako, T. Mochida, K. Takahashi, T. Sakurai, H. Ohta, *Chem. Eur. J.*, **18**, 11929–11936 (2012). DOI: 10.1002/chem.201201778
- [6] Y. Funasako, S. Mori, T. Mochida, *Chem. Commun.*, **52**, 6277–6279 (2016). DOI: 10.1039/C6CC02807A
- [7] T. Ueda, T. Tominaga, T. Mochida, K. Takahashi, S. Kimura, *Chem. Eur. J.*, **24**, 9490–9493 (2018). DOI: 10.1002/chem.201801365
- [8] H. Kimata, T. Mochida, *Cryst. Growth Des.*, **18**, 7562–7569 (2018). DOI: 10.1021/acs.cgd.8b01390
- [9] H. Kimata, T. Mochida, *Chem. Eur. J.*, **25**, 10111–10117 (2019). DOI: 10.1002/chem.201900979