

有機構造体を用いたイオン伝導体合成
Synthesis of ion conductive covalent organic frameworks

京都大学 高等研究院 物質－細胞統合システム拠点 堀毛 悟史

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、共有結合から組み上がる有機の結晶性高次元構造体 (Covalent organic framework, COF と呼ぶ) の構造推定、シミュレーションを行った。対象とした COF は Benzene-1,3,5-tricarbaldehyde+1,4-diaminobenzene (COF-Ph)、および Benzene-1,3,5-tricarbaldehyde+1,4-diaminonaphthalene (COF-Naph) であり、それぞれ粉末 X 線回折測定より回折ピークのアサインを行った。そのデータをもとに、下記の要領で構造推定を検討した。

COF-1、COF-2 いずれも同様の二次元構造を有するヘキサゴナル構造であることが推定されたため、過去のレポートを参考にし、空間群 $P6/m$ 、セルパラメータ $a = b = 25.00 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.00 \text{ \AA}$ と設定し、Material Studio Reflex Plus module を用いて開始した。ミスリードを防ぐため、始めは空間群を $P1$ に落とし、その後好適化において Material Studio Forcite molecular dynamics module (Universal force fields) を用いて検討を行い、最後は Pawley フィッティングで最適化したところ、COF-Ph においては $a = b = 22.4202 \text{ \AA}$ and $c = 3.3565 \text{ \AA}$ 、 Rwp of 1.90% and Re of 1.98% とよい収束を示し、実験の粉末 X 線回折結果とも良い一致を示した。同様に COF-Naph では $a = b = 22.7117 \text{ \AA}$ 、 $c = 3.4960 \text{ \AA}$ のセルパラメータを算出でき、同様に良い一致を得ることができた。以上の検討により、全体の結晶構造を高精度で推定することができた。この構造は他にガス吸着測定や固体 NMR などから多角的にその信頼性を検討し、間違いがないことを確かめている。

発表論文(謝辞あり)

発表論文(謝辞なし)

G. Zhang, M. Tsujimoto, D. Packwood, N.T. Duong, Y. Nishiyama, K. Kadota, S. Kitagawa, S. Horike, Construction of a Hierarchical Architecture of Covalent Organic Frameworks via a Postsynthetic Approach, *J. Am. Chem. Soc.*, 140 (2018) 2602-2609.