

液体-液体転移を示す配位高分子の構造解析

Structural analysis on coordination polymers with liquid-liquid transition

京都大学大学院 理学研究科 化学専攻 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た分子のエネルギー計算から、転移挙動を示す融解性配位高分子 (Coordination polymer, CP) の構造の解析を目的とした。CP は金属イオンと架橋配位子の自己集積から形成される結晶性材料である。結晶相における構造や機能性の評価が盛んに為されてきたが、近年では融解挙動を示す CP 群が見出された。融解性 CP は融解に伴う物性変化やガラス転移をはじめとする転移挙動が基礎応用の両面から注目されている。一方、融解性 CP は構造の複雑さや高い運動性のため構造解析の実験的手法は限定的であり、量子化学計算を用いた構造解析が必要である。

系統的な構造解析のため、類似構造を有する 3 個の融解性 CP 結晶、Li(FSI)(SN)₂ (CP-1), Li(FSI)(GN)₂ (CP-2), Li(FSI)(SN)(GN) (CP-3); FSI = bis(fluorosulfonyl)imide, SN = succinonitrile, GN = glutaronitrile を合成した。CP-1, CP-2, CP-3 はそれぞれ 63, 90, 90 °C で融解を示した。これら CP に対し、-100 °C から昇温し熱量測定および温度可変 X 線回折測定を行うと、CP-1 と CP-2 はそれぞれ -69, -12 °C において、超格子の消失を伴う対称性の上昇による、結晶-結晶相転移を示した。一方、CP-3 結晶は昇温過程において 45-70 °C の温度域で広範な吸熱挙動を示した。温度可変 X 線回折測定においては、当該温度域における空間群の変化は確認されず、結晶-結晶転移や結晶-液体転移とは異なる転移挙動であることが示唆された。固体 NMR 測定、X 線回折を用いた熱膨張解析から、当該温度域においてフレームワークを構成する分子の運動性が上昇することを明らかにした。結晶中において長距離構造秩序は保持しながらも分子運動モードが変化しより高い運動性を獲得する、秩序-無秩序型の転移挙動であることが示唆された。化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、SN, GN 分子の回転障壁やポテンシャルエネルギー曲面を見積もったところ、GN が結晶中において比較的不安的な配座を有し、高い運動性を有することを示唆する結果が得られた。これは実験結果を支持するものである。現在、論文を投稿準備中である。

発表論文(謝辞あり)

K. Kageyama, T. Nishiguchi, T. Kurihara, N. Shinamaka, N. Ma, H. Tabe, S. Horike "Crystal structure, mobility, thermal properties, and lithium-ion conductivity of lithium-based metal-organic frameworks" in preparation.