

結晶融解を示す配位高分子の機械特性の解析

Analysis of mechanical properties of melting coordination polymers

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エネルギー計算から、結晶融解を示す配位高分子の機械特性の解析を行った。配位高分子は金属イオンと架橋性配位子から組み上がる結晶性化合物である。配位高分子は一般に熱安定性が低く、ほとんどの結晶は加熱により熱分解するが、近年、融解し液相を形成する配位高分子が見出されている。しかし、配位高分子は化学的構造の複雑さのため構造と融解挙動の相関を明らかにすることは未だ難しく、量子化学計算を用いた精密な特性評価が不可欠である。結晶の機械特性は応力に対する構造変形の限界を反映し、融解現象とも深く関連することが知られる。本研究では、機械特性の観点から、配位高分子結晶の構造と融解挙動の関係を明らかにすることを試みた。

系統的な解析のため、類似組成の 3 種類の結晶 Li(FSI)(SN)_2 (**1**), Li(FSI)(GN)_2 (**2**), Li(FSI)(SN)(GN) (**3**); FSI = bis(fluorosulfonyl)imide, SN = succinonitrile, GN = glutaronitrile を合成した。**1**, **2**, **3** はそれぞれ 63, 90, 90 °C で融解を示した。単結晶 X 線構造解析の結果、これらはいずれも SN/GN によって架橋された骨格を形成していることを明らかにした。単結晶 X 線構造をもとに、化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、密度汎関数法計算により構造最適化を行なった。得られた構造に対し、変形に対する応力テンソル解析を行なった。ヤング率の空間依存性評価において、**1-3** はいずれも SN/GN の伸長方向に対し大きなヤング率を示し、分子の柔軟性が結晶全体の機械特性を支配していることが示唆された。一方、**3** のみヤング率の強い異方性を示した。これは、2 種類の配位子が共存することで骨格の対称性が下がり、一方向に対して高い変形自由度をもつ構造が形成されていることに対応すると考えられる。融点との比較から、構成要素の柔軟性に加え、トポロジーにより規定される骨格の変形可能性が結晶相の安定性と融点の上昇に寄与していることが示唆された。現在、論文を投稿準備中である。