

共融を示す配位高分子の融解機構の解明
Mechanism of eutectic melting in 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、共融を示す錯体性化合物の融解機構の解明を行なった。配位高分子など錯体性化合物は従来結晶相における物性が研究されてきた。近年、それら化合物群が示す融解現象が見出され、液体・ガラス状態における物性が注目されている。一方、安定に液体状態を形成する化合物は未だ限られ、結晶－液体の二相平衡にとどまらない設計指針が求められている。共融は異なる 2 種類の結晶相が均一に混合されることで、それぞれの融点より低い温度で融解する現象を指す。本研究では、共融に基づく新たな融解現象・液体状態の形成について検討した。

リチウム ビス(トリフルオロスルホニル)イミド(Li(FSI))とスクシノニトリル(SN)およびリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(Li(TFSI))と SN からそれぞれ配位高分子を合成し、単結晶 X 線構造解析により結晶構造を同定した(成果1)。Li(FSI)(SN)₂(融点 63 °C)と Li(TFSI)(SN)_{1.5}(融点 59 °C)を 1 対 1 のモル比で物理混合した試料に対し加熱を行うと 40 °C で融解し共融を示すことが明らかになった。DFT 計算を併用することにより、共融現象に加え、巨大な熱膨張、リチウムイオンの拡散など、リチウムイオンとニトリル配位子の弱い相互作用にもとづく、柔軟な結晶としての物性を明らかにした。

また、アンモニアボラン錯体(AB)とテトラブチルアンモニウムボロヒドリド(TBAB)の混合物について、融解挙動を調べた(成果2)。ABとTBABの両結晶をアルゴン雰囲気下において、2 対 1 のモル比で混合すると、室温において液体の試料が得られた。この混合物に対し、可能な局所構造モデルを設定し、DFT 計算により構造最適化とエネルギー計算を行った。振動解析により得られた振動エネルギーと IR 強度は実験的に得られた IR スペクトルによく合致するとともに、混合に伴うピークシフトをよく再現した。この混合物が H-H 相互作用により特に安定化されることにより共融混合物となり、室温において安定に液体状態を形成することが示唆された。

成果(謝辞なし)

1. T. Nishiguchi, K. Kageyama, T. Kurihara, N. Shimanaka, S. Tokuda, S. Tsuda, N. Ma, S. Horike, *Chem. Sci.* **17**, 3669–3674 (2026).
2. L. Lombardo, T. Nishiguchi, T. H. M. Pham, A. Züttel, S. Horike, *Adv. Mater.* **37**, 2502566 (2025).