

令和 6 年 6 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01950

研究課題名（和文）配位高分子結晶を加熱して得られる融液の構造解明と機能開発

研究課題名（英文）Structural elucidation and functional development of melts obtained by heating coordination polymer crystals

研究代表者

堀毛 悟史（Horike, Satoshi）

京都大学・理学研究科・教授

研究者番号：70552652

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：配位高分子結晶の融解現象について、金属と配位子の組み合わせや結晶構造の次元性との関連性が明らかにした。放射光X線、固体NMR、粘弾性測定などの手法を用いることで、融液状態における構造を推察することが可能となり、配位高分子の融解メカニズムの理解が深まった。さらに、融液を適切な条件で冷却することにより、多様なガラス状態を作成することができ、イオン伝導性や多孔性といった機能性を有する新たな材料の開発につながる可能性が示された。これらの知見は、配位高分子の応用範囲を広げ、特に融液を利用した機能性材料の設計指針として役立つことが期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

配位高分子のガラス相に関する研究が近年盛んに行われているものの、融液状態についての解析は皆無に等しく、その構造がガラス状態と類似しているのか、あるいは金属と配位子が解離しているのかなどの知見が欠如していた。このことは、配位高分子を機能性材料として設計する上で大きな障壁となっていた。本研究では、配位高分子の融液の多くがネットワーク性を有していることを明らかにし、分子構造のみならず、ファイバーや膜などのマクロ成形加工に関する重要な知見を提供した。これらの結果は、配位高分子ガラスや融液を利用した分離や伝導などの機能性材料へと発展させていく上で、非常に重要な指針となるものである。

研究成果の概要（英文）：The melting phenomenon of coordination polymer crystals was clarified in relation to the combination of metal and ligand and the dimensionality of the crystal structure. By using synchrotron radiation X-rays, solid-state NMR, and viscoelasticity measurements, it was possible to infer the structure in the melt state, and the understanding of the melting mechanism of coordination polymers was deepened. Furthermore, by cooling the melt under appropriate conditions, various glassy states can be created, which may lead to the development of new materials with functional properties such as ion conductivity and porosity. These findings are expected to broaden the range of applications of coordination polymers and serve as a guideline for designing functional materials, especially those using melts.

研究分野：錯体化学

キーワード：配位高分子 金属-有機構造体 融液 ガラス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

研究開始時は、いくつかの種類の配位高分子および金属 - 有機構造体 (MOF) の結晶が加熱により融解する現象が知られている状況であった。主に亜鉛イオンとアゾレートからなる構造に限定されており、その融解状態の構造は計算化学で予測されたものにとどまっていた。例えば $[\text{Zn}(\text{imidazolate})_2]$ の組成からなる ZIF-4 と呼ばれる構造は約 593 で結晶融解を示すが、融解状態をとる温度領域が極めて小さく (~ 数) 実験的に融解状態の構造や動的情報を獲得するのは難しかった。一方で ZIF-4 の融解状態の予測のための計算化学の報告は一つ報告がある。第一原理計算 MD 手法を用いて検討したところ、融点付近では Zn^{2+} イオンまわりの配位環境が結晶で見られる四配位四面体から大きく離れた、三配位や二配位構造の存在が示唆されていた。配位高分子や MOF に限らず、融解状態の構造や動的情報の理解は、それらを冷却して得られるガラスの構造や性質を理解し、制御する上で欠かせないものである。これら理由から、結晶融解を示す配位高分子・MOF のライブラリを拡張し、加熱によって得られる融解状態の実験的解明を行うことが当該分野で強く求められていた。

2. 研究の目的

本研究では、結晶融解を示す、より多様な配位高分子・MOF の発見、そしてそれらの融解状態の定量的理解を目指した。より具体的には (1) どのような金属塩と架橋性配位子の組み合わせが結晶融解を示すのか (2) 結晶融解と結晶構造の次元性 (一次元 ~ 三次元) との関連の理解 (3) 融解状態における内部の構造の解明、特にどのような配位形態や分子凝集状態が発現しているのか (4) 融解状態におけるマクロ特性の評価。特に粘弾性測定による粘度等の測定 (5) 融解状態の冷却によって示されるガラス化あるいは結晶化を決定する要因の解析 以上をそれぞれ明らかにしてゆくことを目的とした。最終的には、現在数万存在する配位高分子・MOF の結晶情報をもとに、どのような構造が加熱により結晶融解を示すのか、その統合的理解を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

上で示した五つの具体的な目的について、それぞれ以下の手法で研究を進めた。

(1) および (2) : 金属イオンについては、価数、HASB 則、配位形態を念頭に、おもに遷移金属イオンを中心として広く検討した。またアニオンが入る場合はイオン液体に用いられる TFSI⁻ や TFA⁻、また CN⁻ やハロゲン等、配位力や配位構造を考慮し選定した。ケンブリッジ結晶データベースを広く検索し、既知の結晶構造も検討にいれ、それら結晶の構造の次元性も鑑みながら様々な手法で合成、単離し、おもに X 線と熱分析 (TGA, DSC) からその融解挙動の有無を観察した。

(3) および (4) : 温度可変測定を種々利用し、結晶から加熱により融解する現象を逐次的に追跡した。温度可変 X 線回折、全散乱によって、融解してゆく過程の追跡 (および DSC 等熱分析との整合性) を確認した。温度可変 X 線吸収により、結晶 ~ 融液の広い温度領域において金属イオンまわりの配位環境がどのように変化するか追跡した。粘弾性測定ではプレートセルを用いたレオメータにより、温度による貯蔵剛性率、損失剛性率、また粘度の変化を観察した。

(5) : (3) (4) と同様の測定を冷却過程においても測定し、ガラス化 (ガラス転移温度) あるいは結晶化の過程と構造変化を追跡した。測定する温度の掃引速度を系統的に変化させることで、結晶化やガラス化への影響を検討し、結晶化の場合はもともと用いた結晶と同様の構造に戻るのかどうかの判断も進めた。X 線全散乱および吸収実験は放射光施設 (SPring-8) を主に利用した。

4. 研究成果

研究の主な成果を以下に記す。

< Ag 系配位高分子の融液の冷却により誘起される結晶化の考察 >

二次元配位高分子 $[\text{Ag}_2(\text{L1})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ (L1 = 4,4'-ピフェニルジカーボニトリル) の加熱冷却過程における結晶融解と結晶化挙動を調べた。この結晶は 282 で融解を示し、続く緩やかな冷却により 242 で急激な結晶化が起こることが DSC により確認された。熱量測定、分光学的測定、機械的測定を通して、温度に依存する構造変化について議論した。その結果、配位結合ネットワ

ークは熔融状態でも部分的に保持されていることが示されたが、熔融物は融点(T_m)で $9.8 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と著しく低い粘度を示し、これは T_m (435) における ZIF-62 の粘度よりも六桁低い。レオロジー実験により、再結晶プロセスの高速緩和ダイナミクスが理解され、また、高い T_m が核生成の活性化エネルギー障壁を越えるのに十分な熱エネルギーを与えることがわかった。この結晶から液体への転移により、アブラミ方程式による核生成と結晶成長メカニズムを理解するための結晶化カインティクスを調べた。DSC 測定による等温結晶化速度論は、アブラミパラメーターを抽出する。アブラミ指数は 2.27-2.32 の範囲で変化し、散在核からの一次元棒状結晶成長を示した。結晶化半減時間が小さく、その後の結晶化速度が大きいことから、熔融状態での結晶化プロセスが速いことが示唆された。DSC、温度可変 PXR D、ラマン分光法、リアルタイムホットステージ顕微鏡、偏光光学顕微鏡は、配位高分子融液の均一核生成による界面一次元棒状成長を支持した。この二次元配位高分子の熔融状態における高速結晶化は、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(L-ラクチド)、ポリプロピレンなどの代表的な一次元有機ポリマーのそれぞれの結晶化温度における結晶化現象と同様の説明ができることを明らかにした。

< AgCu 系一次元配位高分子の結晶融解および光による結晶化制御 >

d^{10} 金属である Ag^+ , Cu^+ , Au^+ とトリフェニルホスフィンからなる発光性配位高分子結晶 $[\text{M}^{\text{N}}(\text{PPh}_3)_2][\text{M}^{\text{C}}(\text{CN})_2]$ ($\text{M}^{\text{N}}, \text{M}^{\text{C}} = \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+$) を加熱によって融解できることを示した。融点はいずれも 200 以下で観察され、冷却によりガラス相を形成する。ガラスはこの熔融急冷法、およびメカニカルミリング法を用いても合成できる。得られたガラスにおいて放射光 X 線全散乱測定と固体 NMR により、その一次元鎖構造と高い構造ダイナミクスが内在することを明らかにした。熱力学的パラメータ(ガラス転移点等)およびフォトルミネッセンス特性は、構造中の異種金属イオン (Ag^+ , Au^+ , Cu^+) の組み合わせによって調整可能であった。なおガラスのフォトルミネッセンス寿命は結晶のそれより小さい。このガラスは成形可能で熱的に安定であり、ホットプレス法によってガラス転移点以上、すなわち過冷却的状态にて処理することで、センチメートル以上の大きさのガラスモノリスが作製できることを示した。このガラスは可視から近赤外領域まで 80% 以上の高い透明性を示し、室温で強い緑色発光を示した。さらに、レーザー照射によるガラスの光熱効果により、ガラスから結晶への変換を試みた。ガラスモノリスに直径 20 μm の光を照射し、その後ラマン分光によってその箇所の構造を観察したところ、元々の結晶構造に戻っていることを確認した。フォトルミネッセンス特性を示す配位高分子や数多く知られるが、この成果によってガラス状態においても発現が期待できること、またガラス - 結晶の変化を利用することで光スイッチングやメモリ素子的な活用が可能であることを示した。

< 配位高分子融液と無機固体酸の混合による共晶現象の発現とプロトン伝導性制御 >

固体酸として知られる CsHSO_4 の超プロトン性相転移は高速プロトン伝導を可能にするが、転移温度 141 以上の温度でのみであり、それ以下の温度では高いプロトン伝導は発現しない。本研究では CsHSO_4 と一次元鎖状配位高分子 ($[\text{Zn}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)_2](\text{H}_2\text{Im})_2$) を用い、融液状態を用いた混合により、二元系ガラスを形成させ、より幅広い温度領域でプロトン伝導能を示す試料を作成することを目的とした。それぞれの比率を系統的に変化させ共融解させてゆくと、固体酸が割合 0.76 のときに融点が 82 と最も小さい共晶現象を示すことが分かった。得られたガラスの無加湿プロトン伝導度を交流インピーダンス測定によって評価したところ、ガラス特有の非アレニウスの温度依存性を示すとともに、低温領域でも高いプロトン伝導性が保持されることが分かった。また高温側では、180 で 6.3 mS cm^{-1} に達した。ガラスはまた、65 で $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下の粘度を達成できるため、試料に高い加工性をもたらす。固体 NMR と X 線全散乱をもとにした二体分布関数解析から、配位高分子および CsHSO_4 それぞれのオキシアニオン(リン酸アニオンおよび硫酸アニオン)の交換反応が共晶現象と高い伝導性に寄与することが明らかになった。この成形加工性と $\text{Zn}^{2+}/\text{Cs}^+$ イオンの無色特性を利用し、高い透明性(波長 380-800 nm 間の透過率 85% 以上)を示すマイクロメートルスケールの薄膜プロトン伝導体の作製を実証した。

< Zn 系配位高分子のプロトン伝導特性における分子量の依存性について >

ガラスのネットワーク構造は、そのバルクの機械的・機能的特性を理解する上で不可欠である。配位高分子や MOF のガラスの報告は増えているが、それらガラスの配位ネットワークの高分子化学的チューニングは未解明のままである。本研究では、ネットワークに依存する粘弾性特性とプロトン伝導性を調べるために、配位高分子ガラスの配位ネットワークサイズを利用することを目的とした。異なる Zn/HnPO_4 比(1:3, 0.875:3, 0.75:3)の配位高分子ガラスの構造解析から、それら比に依存したネットワークサイズが示された。これらの多様なネットワークサイズは、広い範囲の粘度(10^6 - $10^1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$)をもたらし、広い粘度範囲を持つ配位高分子ガラスは、直感に反し、わずかなネットワーク依存的挙動を示しながら、いずれも同等の高いプロトン伝導率(120 で $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 以上)を示した。高い H^+ 伝導性を持つこの調整可能な粘性によって、 H_2/O_2 燃料電池の電解質層としての配位高分子ガラスの比較分析が可能になった。各配位高分子ガラスは、燃料電池において高い開放電圧 ($>0.95 \text{ V}$) を示し、最大出力密度 (75 - 150 mW cm^{-2}) は、 H^+ 伝導度よりもむしろその粘性によって支配されていると考えている。配位ネットワークのサイズ制御は、機械的特性とイオン輸送ダイナミクスのトレードオフを克服する新しいクラスの電解質を提供する。

< Cu系一次鎖状配位高分子の結晶融解と融解状態の構造解析 >

一次元配位高分子結晶 Cu(isopropylimidazolate)は結晶構造自体は以前から知られるが、その結晶融解現象についての報告はなかった。DSC、温度可変 PXRD 測定から、融点 143 を示すことを確認した。この試料は冷却によりガラス化を起こさず、速やかに再結晶を示し、もとの構造に戻る。本研究ではこの配位高分子の融液の構造を丁寧に解析した。いずれも温度可変の固体 NMR、粘弾性測定、XAS、DFT-AIMD 計算を用い、室温（結晶）～融解状態の変化を追跡したところ、融液状態においても、Cu-N の配位結合が十分に保持された「配位高分子形成液体」の形成が示唆された。つまりネットワークとして低次元構造であることにより、配位結合の開裂を伴わずに鎖同士が加熱によってほぐれ、マクロでは融解状態を実現すると考えられる。融液状態から試料を引き伸ばしながら冷却すると、ファイバー状の試料を作成することができる。このファイバー試料の PXRD 測定を行うと、半結晶状態を示唆する結果が得られる。すなわち有機高分子で見られるような結晶 / 非晶のドメインの混在が配位高分子でも観察され、ファイバー状の試料形成が見られたと考えることができる。

以上例に示したように、様々な配位高分子結晶を題材とし、その結晶融解と融解状態の解析を統合的に進めた。また冷却により観察されるガラス化や結晶化についても経時的に解析を行い、それらのプロセスを支配する因子を明らかとしてきた。得られた成果の国内外における位置づけとインパクト、今後の展望として、従来配位高分子・MOFの一部が融解することは現象として捉えられてきたが、その融解状態を詳細に観察、解析する研究はなかった。本研究を通して融解現象の理解に踏み込むことで、特に(1)融解状態においても結晶で見られる配位構造の多くは保持されていること(2)融解状態においてもネットワーク性を帯びている試料があること この二点を主な知見として得た。これらは冷却によって得られるガラスや結晶といった材料の設計指針にも重要であり、配位高分子・MOFの非晶質材料研究の新たな展開において不可欠なものである。今後はより低温(例えば室温)で融解を示す配位高分子・MOFの試料合成、また準安定相としてのガラスの内部構造の制御、さらには従来の合成手法では得られない新たな結晶相の創出を融解状態を介して実現し、マクロ形態制御も合わせることで新材料創出を進めてゆきたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ogawa Tomohiro, Takahashi Kazuki, Kurihara Takuya, Nagarkar Sanjog S., Ohara Koji, Nishiyama Yusuke, Horike Satoshi	4. 巻 34
2. 論文標題 Network Size Control in Coordination Polymer Glasses and Its Impact on Viscosity and H+ Conductivity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 5832 ~ 5841
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.2c00494	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Thanaphatkosol Chonwarin, Ma Nattapol, Kageyama Kotoha, Watcharatpong Teerat, Tiyawaraku Thanakorn, Kongpatpanich Kanokwan, Horike Satoshi	4. 巻 58
2. 論文標題 Modulation of proton conductivity in coordination polymer mixed glasses	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 6064 ~ 6067
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CC01266A	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Watcharatpong Teerat, Pila Taweesak, Maihom Thana, Ogawa Tomohiro, Kurihara Takuya, Ohara Koji, Inoue Tadashi, Tabe Hiroyasu, Wei Yong-Sheng, Kongpatpanich Kanokwan, Horike Satoshi	4. 巻 13
2. 論文標題 Coordination polymer-forming liquid Cu(2-isopropylimidazolate)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 11422 ~ 11426
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2SC03223F	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ma Nattapol, Horike Nao, Lombardo Loris, Kosasang Soracha, Kageyama Kotoha, Thanaphatkosol Chonwarin, Kongpatpanich Kanokwan, Otake Ken-ichi, Horike Satoshi	4. 巻 144
2. 論文標題 Eutectic CshS04-Coordination Polymer Glasses with Superprotonic Conductivity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 18619 ~ 18628
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c08624	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Das Chinmoy, Nishiguchi Taichi, Fan Zeyu, Horike Satoshi	4. 巻 22
2. 論文標題 Crystallization Kinetics of a Liquid-Forming 2D Coordination Polymer	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 9372 ~ 9379
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.2c03207	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------