1D04

配位高分子に内包された有機カチオンの高速輸送機構の解明

(京大院・工[1], 京大 iCeMS[2])
○荻原直希[1], 堀毛悟史[1], 北川 進[1,2]

Study on fast cation transportation in coordination polymer crystals

([1] Kyoto Univ., Grad. Eng.; [2] Kyoto Univ., iCeMS)
○Naoki OGIWARA[1],Satoshi HORIKE[1],Susumu KITAGAWA[1,2]

【序】

現在、デバイス応用されるイオン伝導体は H^+や Li^+等のごく一部のイオン種に限定されているが、将来的に高度なエネルギー輸送を達成するには、有機カチオンを初めとする多種多様なイオン伝導体が求められると予期される。有機カチオンの輸送は生体内において観測され、外部刺激に応答したシグナル伝達等、人工材料では実行困難な複雑なエネルギー輸送を可能にする[1]。

この要求を満たす材料群として柔粘性有機結晶(Organic Ionic Plastic Crystal, OIPC)があり、室温、固体中にて 10^{-4} S cm^{-1} の高いイオン伝導性を可能としている[2]。しかし、OIPC は有機イオン同士の弱い静電相互により構成されるため①低い熱安定性、②相転移に伴う体積変化、③単独イオンの選択的輸送が困難という問題がある(図 1 左)。

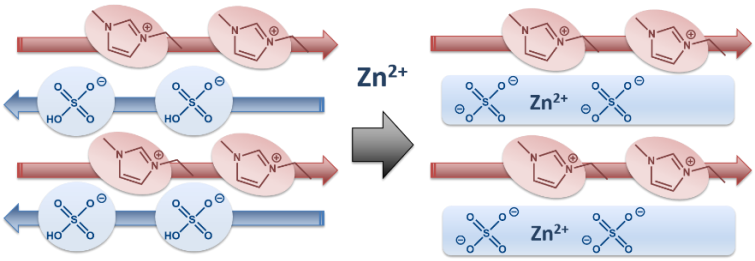

図 1. OIPC(左)及び配位高分子(右)におけるイオン輸送。

そこで本研究では OIPC に金属イオンを導入し、配位高分子鎖[3]を形成させ、OIPC 中のアニオンを連結することにより①高い熱安定性、②相転移ない小さな体積変化、③カチオンの選択的輸送を目指した(図 1 右)。さらに有機カチオンが配位高分子構造内部でどのように高速輸送されるか伝導機構の解明を試みた。

【実験】

有機カチオン 1-Ethyl-3-methylimidazolium (EMI$^+$)を内包する既知の 3 次元構造を持つ配位高分子(EMI)[Co(TMA)]$_2$ (H_3TMA = trimesate)[4] (**1**)を合成し、イオン伝導性を評価した。イミダゾリウム系柔粘性有機結晶[HSO_4][EMI](融点 15°C)を DMF 溶媒中で Zn^{2+}と反応させ、**1** と同様に EMI$^+$を内包する配位高分子[EMI]$_2$[Zn(SO_4)$_2$] (**2**)の結晶を得た。**2** の X 線回折、TG/DSC、固体 NMR、誘電測定により、構造の同定、安定性、伝導特性の評価を行った。**2** と同型骨格で異なる有機カチオン $Me_2NH_2^+$を内包する配位高分子[Me_2NH_2]$_2$[Zn(SO_4)$_2$] (**3**) を合成し、イオン伝導度測定を行った。

【結果と考察】

交流インピーダンス法により **1** のイオン伝導性評価したところ、240 °C にて 10^{-8} S cm^{-1} と低い伝導性であった。これは EMI^+が密に配置されておらず、伝導サイトとなる欠陥生成が抑制されたためと考えられる。そこで、構造の次元性を下げた配位高分子設計を試みた。-50 °C における単結晶 X 線構造解析により、**2** は Zn^{2+}と SO_4^{2-}によるアニオン性一次元鎖構造を形成し、$EMIm^+$がその周りに密に配置された構造であった(図 2a)。また **2** は TG、DSC より 270 °C まで相転移なく安定で、交流インピーダンス測定により 240 °C にて 10^{-4} S cm^{-1} のイオン伝導性を有すると確認された。伝導機構解明のため 160 °C において単結晶 X 線構造解析を行ったところ、大きなディスオーダーは見られず、平均構造としての変化は確認されなかった。一方、172 °C において ^{1}H MAS NMR 測定したところ、ディスオーダーした EMI^+が観察されたことから(図 2b)、結晶中に欠陥・空孔サイトが相当量存在し、欠陥サイト近傍の一部の EMI^+が高い並進・回転運動性を有することによって高速伝導が発現していることが示唆された[5]。

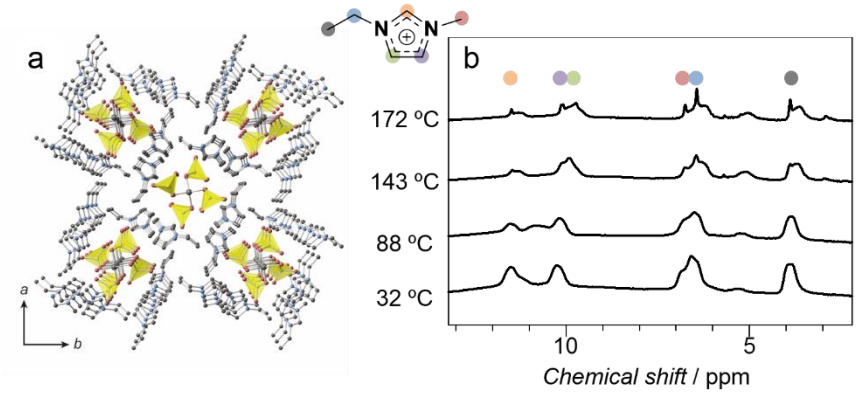

図 2 (a) *c* 軸から見た **2** の結晶構造、(b)^{1}H MAS NMR の温度依存性。

2 と同型配位高分子骨格を有し、異なる有機カチオン $Me_2NH_2^+$を内包する **3** のイオン伝導度測定を行ったところ、**2** より 2 桁以上低いイオン伝導度であった。**3** では $Me_2NH_2^+$がホスト骨格と水素結合により束縛され(図 3)、欠陥・空孔サイトの生成が抑制された。これより同型のイオン伝導場において有機カチオンの形状、化学特性に応じたイオン伝導性を示すことがわかった。

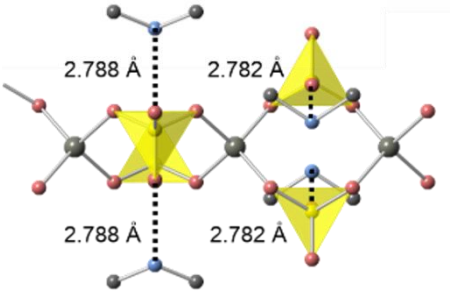

図 3 (a) *c* 軸から見た **3** の結晶構造。

【引用文献】

1) Giacomini, K. M. *et al.*, *Nat. Rev. Drug Discov.* **2010**, *9*, 215.
2) MacFarlane, D. R.; Forsyth M. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 957.
3) Horike, S.; Umeyama, D.; Kitagawa, S. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2376.
4) Lin, Z.; Morris, R. E. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10334.
5) Pringle, J. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 1339.