

平成 31 年 4 月 27 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14461

研究課題名(和文) 吸着が誘起する局所構造変化の配位高分子骨格全体への伝搬過程の解明

研究課題名(英文) Revealing mechanism of propagation of local structural change induced by adsorption

研究代表者

土方 優 (Hijikata, Yuh)

名古屋大学・トランスフォーマティブ生命分子研究所・特任助教

研究者番号：70622562

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では配位高分子において、捕捉分子によって引き起こされる電子状態と局所構造の変化を明らかとし、その変化によって配位高分子骨格がどのように変化するかを理論計算によって明らかにするものである。分子の補足によって局所的には骨格が不安定化していたが、骨格全体ではそれほど不安定化していないことを明らかにした。一方で、補足される分子が相互作用する前に相互作用サイトを埋めてしまっているフラグメントの存在によってガス分子に依存した吸着挙動の違いが現れている可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多孔性配位高分子は機能性材料の一つとして注目され実用化が検討されている一方で、物理化学的なその性質の理解というのはあまり進んでいない。本研究は、現在の多孔性配位高分子分野において受け入れられてしまっている骨格の柔軟性に対する定性的理解に対し、理論計算による骨格不安定化・安定化に対する理論的理解の一部になると考えられるものである。

研究成果の概要(英文)：We revealed local structural destabilization of one of metal organic frameworks, which was induced by gas capture. Destabilization of whole of the framework, however, was little. This means adsorption phenomenon in the framework would be realized with low energy barrier. In addition, we revealed that function of selective gas adsorption originate from the presence of fragments in other framework, which can occupy the main interaction site in the framework.

研究分野：理論計算

キーワード：理論計算 配位高分子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

多孔性配位高分子(または 金属有機構造体: MOF)は機能性錯体高分子として、急速な発展を遂げてきた物質群である。特に、配位空間と呼ばれる骨格内に形成された細孔と、配位結合に由来する骨格柔軟性を利用した研究が展開されている。例えば大量吸着による貯蔵材料、選択的吸着による分離材料、空間と骨格を利用した触媒反応場やイオン伝導性材料への応用など多機能性材料として発展してきている。配位高分子の最大の特徴捕捉分子に応じた多様な構造柔軟性によって上記の様々な機能を示す点であり、新機能性材料として非常に注目される理由の一つでもある。

一方で、この柔軟性による構造変化の過程についてはほとんどが未解明といってよい。一般には、結晶性化合物である点を利用して分子捕捉過程の *in situ* X線構造解析と各種分光学的測定を組み合わせ各段階の状態を明らかにし、その明らかとなった段階的構造変化を補完することで構造変化の追跡が行われている。つまり、各段階における平均構造変化(マクロレベル)の追跡が進みつつあるのが主流となっている研究の現状である。

しかし、分子一つの捕捉による局所構造変化(ミクロレベル)さらにはその局所的構造変化が骨格全体へと及ぼす影響については全くの未解明である。この過程こそが機能発現における最初のステップとなるものであり、これらを解明していくことが真の意味での機能設計指針を与える上で必要不可欠な知見を蓄積していくことになる。

2. 研究の目的

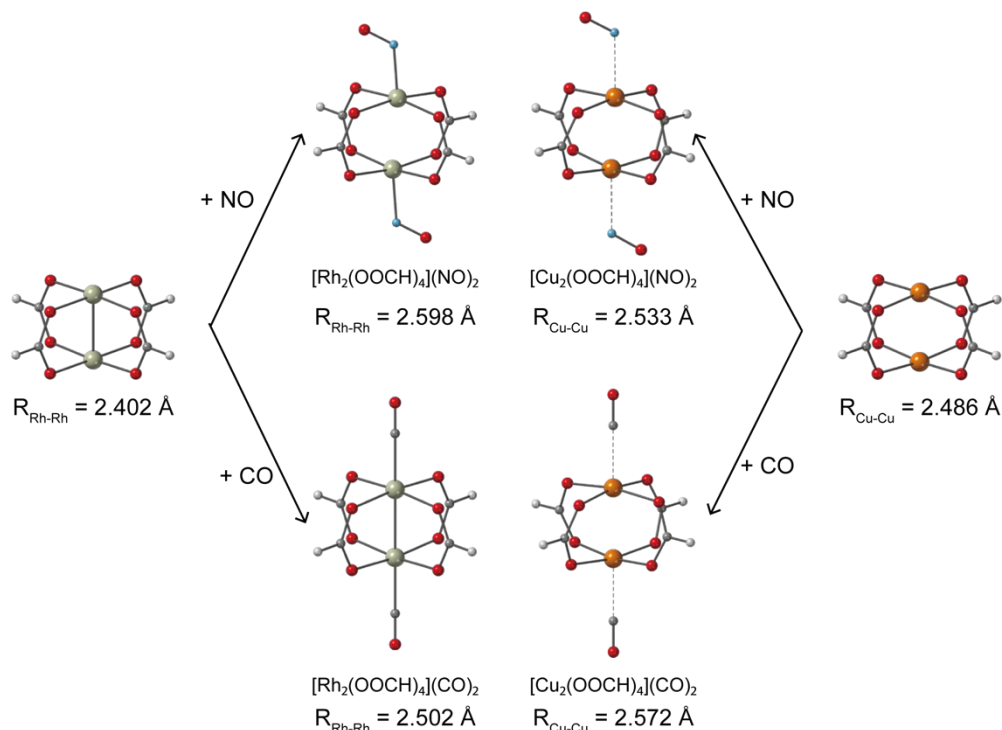
これまでに多くの MOF とガス分子のガス分子吸着状態における相互作用の理論計算を行ってきた。その中で、他の多孔性材料ではなしえない挙動を示すオープンメタルサイトと呼ばれる配位不飽和な金属サイト(OMS)が注目されてきた。そこで、OMS におけるガス分子吸着による相互作用の電子構造にもとづいた理解と、その相互作用によって骨格がどのような影響を受けるのかを明らかにすることを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

ガス分子の相互作用による電子状態の変化は局所的な構造の変化を誘起する。分子が捕捉された近傍では局所的に安定化しても、吸着していない部分の骨格に対しては不安定構造となることを意味している。つまり、配位高分子では分子捕捉による局所的な不安定化エネルギーを骨格全体に伝搬し、緩和することで安定化する必要がある。一方で、この局所不安定化エネルギーの骨格全体への伝搬の追跡は困難であるが、構造変化を追跡することに置き換えれば良く、理論計算によってその構造変化を追跡することで局所不安定化からの緩和過程を追跡する。

4. 研究成果

理論計算に取り組む対象として $[\text{Rh}_2(\text{bdc})_2]_{12}$ ($\text{bdc} = 1,4\text{-benzene carboxylate}$) および比較対象として $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2]_{12}$ を選んだ。これら二つの骨格は NO や CO に対して異なる吸着挙動を示すため、二つの比較を行うことでその機能発現機構に迫れると考えた。局所構造のモデルとして図1に示すような paddle wheel 構造を用いた。

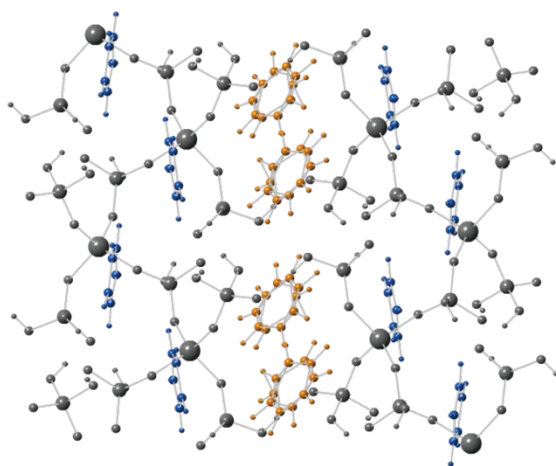


(図1) 用いたモデル構造とガス分子相互作用状態における構造最適化の結果

CO, NO 分子の相互作用状態における構造最適化を行った結果、Rh, Cu いずれの場合にも Rh-Rh と Cu-Cu 間の距離が長くなることが確認された。しかし Rh の場合、NO 相互作用によって誘起される金属間距離の変化が CO 相互作用の場合に比べて大きかった。一方で Cu の場合、Rh とは逆に CO 相互作用による金属間距離の変化が大きい。つまりガス分子種によって骨格を形成する金属ごとに異なる骨格構造変化の傾向を有していることを意味している。この構造変化の原因としては、特に、Rh の場合には NO との相互作用によって Rh-Rh の結合開裂が起き、NO と Rh の間に弱い配位ではなく強い結合が形成されるために起きていることを理論計算によって明らかにした。

次にこれら局所的な構造変化による局所的骨格の不安定化がどの程度骨格全体に対して不安定化をもたらすかを調べたが、それほど大きな不安定化が無く、今回の系においては局所的な相互作用と構造変化によって吸着能が決まっているということを明らかにした。本結果は MOF において注目されている無限骨格構造の柔軟性という特徴に対しても、局所的な相互作用とその構造変化を理解することによって骨格全体の挙動を理解していける可能性を示しており、重要な知見を得たと言える。

それほど不安定化がないという上記の知見から、より長距離に動的構造変化が伝搬する必要のあるプロトン伝導性を示す MOF についても取り組んだ。以前に報告されていた図 2 にあるようなプロトン伝導性を示す配位高分子 $[Zn(HPO_4^{2-})(H_2PO_4^-)]_2(ImH^+)_2$ (ImH^+ = imidazolium ion) について DFT および DFTB-MD による計算を行った。



(図 2) プロトン伝導性配位高分子 (オレンジ: dynamic ImH^+ , 青: static ImH^+)

DFTB-MD シミュレーションの結果、実験によって提案されていた dynamic ImH^+ の伝動機構への寄与は観測されず、骨格を形成するリン酸と亜鉛による一次元鎖骨格内におけるプロトン移動のみが間隠された。この結果は現在盛んに行われているプロトン伝導性配位高分子の材料設計における重要な知見を与えるものである。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

以下全て査読有り

(1) Ryo Ohtani, Riho Yamamoto, Hiroyoshi Ohtsu, Masaki Kawano, Jenny Pirillo, Yuh Hijikata, Masaaki Sadakiyo, Leonard F. Lindoye, and Shinya Hayami; "Consecutive oxidative additions of iodine on undulating 2D coordination polymers: Formation of I-Pt-I chains and inhomogeneous layers", Dalton Transactions, DOI: 10.1039/c8dt04624g

(2) Yuki Harada, Yuh Hijikata, Shinpei Kusaka, Akihiro Hori, Yunsheng Ma, and Ryotaro Matsuda; "Creation of MOFs with open metal sites by partial replacement of metal ions with different coordination numbers", Dalton Transactions, vol. 48, pp. 2545-2548, 2019, DOI: 10.1039/c8dt04218g

(3) Shohei Yamamoto, Jenny Pirillo, Yuh Hijikata, Zhongyue Zhang, and Kunio Awaga; "Nanopore-induced host-guest charge transfer phenomena in a metal-organic framework", Chemical Science, vol. 9, pp. 3282-3289, 2018, DOI: 10.1039/c7sc05390h

(4) Yunsheng Ma, Yuki Harada, Akihiro Hori, Yuh Hijikata, Liangchun Li, and Ryotaro Matsuda; "Tuning the flexibility of interpenetrated frameworks by a small difference in the fluorene moiety", Dalton Transactions, vol. 46, pp. 15200-15203, 2017, DOI: 10.1039/c7dt03338a

(5) Rika Ochi, Shin-ichiro Noro, Yuh Hijikata, Kazuya Kubo, and Takayoshi Nakamura; "Structural diversification of light metal coordination polymers using 4-(methylsulfonyl)benzoate with a charge-polarized neutral methylsulfonyl coordination moiety", European Journal of Inorganic Chemistry, vol. 34, pp. 4013-4019, 2017, DOI: 10.1002/ejic.201700627

[学会発表](計7件)

[口頭発表]

(1) Yuh Hijikata, Jenny Pirillo; "Theoretical approaches to investigate intrinsic dynamics of porous frameworks", 43rd International Conference on Coordination Chemistry, 2018

(2) Shohei Yamamoto, Jenny Pirillo, Yuh Hijikata, Zhongyue Zhang, Kunio Awaga; "Nanopore-induced Host-guest Charge Transfer Phenomena in a Metal-Organic Framework", 第68回錯体化学討論会, 2018

(3) Jenny Pirillo, Yuh Hijikata; "Theoretical investigation of intrinsic dynamics of nano porous framework", 日本化学会第98春季年会, 2018

(4) Yuh Hijikata; "Electrostatic potential affected by intrinsic dynamics of porous coordination polymers", 第67回錯体化学会, 2017

[ポスター発表]

(1) Jenny Pirillo, Yuh Hijikata; "Theoretical investigation on interaction of M-paddle-wheel units with gases", 日本化学会第99春季年会, 2019

(2) Yuh Hijikata, Jenny Pirillo; "Nature of interaction of paddle-wheel units with gases molecules depending on gas and metal species", 18th Japan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, 2018

(3) Jenny Pirillo, Yuh Hijikata; "Interaction of paddle-wheel units with gases via chemical bonding", 第68回錯体化学会, 2018

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等

<https://researchmap.jp/7000009664/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。