

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K15306

研究課題名（和文）固体材料の不一致分解の解明と新規材料開発への応用

研究課題名（英文）Incongruent decomposition of solids and its application to the development of new materials.

研究代表者

梅山 大樹 (UMEYAMA, Daiki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・高分子・バイオ材料研究センター・研究員

研究者番号：00821480

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：ホフマン型配位高分子 $M(pz)[M'(CN)_4]$ ($pz = \text{ピラジン}$)における合成後の欠陥形成を系統的に調べた。これらの化合物は、常温でメタノール (MeOH) に浸すと、ピラジン部位で選択的な配位子交換を容易に受ける。配位子交換により化学式は $M(pz)_{1-x}(MeOH)_2x[M'(CN)_4]$ ($0 < x < 0.3$)に変化し、Mイオンの周囲に欠陥のある配位環境を与える。欠陥濃度は金属イオンと溶媒種の組み合わせに大きく依存し、最大で約30%に達する。高濃度で欠陥を形成する構造は触媒として機能し、ルイス酸性サイトを提供することによってアセタール化反応の触媒となる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

三次元ホフマン型配位高分子の合成後の配位子交換を系統的に調べた結果、欠陥形成の程度は構造中の金属イオンの組み合わせによって調節されることが明らかになった。この欠陥濃度は、八面体金属イオンのスピン状態と配位子交換のための溶媒種に大きく依存する。欠陥構造は、反応促進に必要なルイス酸性サイトを提供することにより、触媒として機能する。触媒反応機構についての検討から、触媒の活性は、溶媒種によって決まる欠陥形成の程度によって制御されることが明らかになった。本研究は、配位高分子における欠陥構造の設計と操作、および欠陥工学と磁性や触媒作用などの特性との結合に有用な知見を与えるものである。

研究成果の概要（英文）：We report a systematic investigation of post-synthetic defect formation in Hofmann-type coordination polymers $M(pz)[M'(CN)_4]$ ($pz = \text{pyrazine}$). These compounds readily undergo selective ligand exchange at the pyrazine site when immersed in methanol (MeOH) at ambient temperature. The ligand exchange changes the chemical formula to $M(pz)_{1-x}(MeOH)_2x[M'(CN)_4]$ ($0 < x < 0.3$), affording defective coordination environment around the M ions. The defect concentration is highly dependent on the combination of the metal ions and solvent species, reaching the defect concentration of ca. 30% ($x \sim 0.3$) at maximum. Structures that form the defects at high concentration function as catalysts and promote an acetalization reaction heterogeneously by providing Lewis acidic sites. The solvent-dependent character of the defect formation can be used to control the catalytic activity of the active compounds, demonstrating a facile defect engineering for functionalizing solid materials.

研究分野：配位高分子

キーワード：配位高分子 欠陥制御 触媒活性 スピンクロスオーバー

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

欠陥は材料の特性に強く影響するため、欠陥を制御する手段は材料設計において非常に重要である。配位高分子 (CP) や有機金属骨格 (MOF) のような固体配位物質では、配位結合が不安定で動的であるため、欠陥を合成後に設計することができる。CP や MOF の欠陥は、一般的に配位子 (リンカー) で設計され、合成後の配位子交換は、触媒作用やガス吸着などの CP/MOF の特性を向上させるツールとして使用される。合成後の配位子における欠陥工学的手法は、溶媒アシストリンカー交換とも呼ばれ、他の方法では得られない構造や特性を得るための重要な手法である。欠陥工学と溶媒アシストリンカー交換のみによって調製された構造は数多く存在する。しかし、異なる金属イオンを用いた単一構造における欠陥形成の系統的な検討は十分に蓄積されていない。

2. 研究の目的

本稿では、一連の三次元 (3D) ホフマン型 CP である $M(pz)[M'(CN)_4]$ ($M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}; M' = Pd^{2+}, Pt^{2+}; pz =$ ピラジン; 以下 MM' と略す) における合成後の欠陥形成について調べた。構造は、八面体の M イオンと正方平面の M' イオンが交互に連結することで構築される二次元 (2D) 金属シアニドシートが特徴であり、 M イオンをピラジン分子が架橋することによって三次元構造を形成している。これらのホフマン型 CP は、主にスピנקロスオーバーなどの特異な磁気的挙動について研究されてきた。我々はまず、等軸構造における様々な金属イオンの適応能力に注目し、 M イオンと M' イオンの組み合わせが、合成後に形成される欠陥の濃度に大きく影響することを示す。また、欠陥形成が M イオンのスピン状態と強く結合していることを示す。したがって、骨格の化学組成を変えることなく、スピン状態によって欠陥濃度を制御することができる。最後に、欠陥 CP を用いた触媒的アセタール化を実証した。その結果、欠陥濃度が触媒活性に関与していることが明らかになった。また、欠陥形成の溶媒依存性は、これらの CP の触媒活性にさらなる制御を与えることがわかった。

3. 研究の方法

$M = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, M' = Pd^{2+}, Pt^{2+}$ の 3 次元ホフマン型 CP の 6 つの粉末試料を、文献の手順を修正して調製した。すべての粉末試料の相純度は粉末 X 線回折 (PXRD) で確認した。6 つの化合物は等構造であり、八面体の M イオンは CN と pz 配位子で囲まれている。水平方向と垂直方向にそれぞれ配位子場の強い配位子と弱い配位子を持つことで、 M イオンの周りに異方的な結合相互作用があることが構造の特徴である。したがって、この異方性が配位場の弱い配位子について優先的な配位子交換をもたらすと考えるのが妥当である。実際、3 次元ホフマン型 CP において、ピラー配位子の選択的合成後交換が報告されている。6 つの CP について合成後の pz 配位子と MeOH との交換を常温で調べた。

4. 研究成果

(1) MM' の 6 つの粉末を過剰の MeOH に浸し、上澄みをろ過して UV-Vis 吸収スペクトルを測定した。 MM' 粉末の濾液はすべて 260nm と 310nm 付近に吸収を示した。この吸収の特徴は、MeOH 中の pz 溶液の吸収とよく重なっており、 MM' 中の pz 配位子が過剰の MeOH 分子にさらされると出てくることを示唆している。重要なことに、配位子交換後に測定したホフマン CP の PXRD パターンは、合成直後のパターンとほぼ同じであり、周期的な 3 次元構造が損なわれていないことが示された。我々は、pz サイトに形成された空孔が MeOH 分子によって補われ、O 原子に配位することで M イオンの八面体形状が維持され、 $M(pz)_{1-x}(MeOH)_{2x}[M'(CN)_4]$ ($0 < x < 0.3$) という化学式が得られたと推測している。このように部分的な配位子交換は、 M イオンの周りに欠陥のある配位環境をもたらす。

(2) MM' から出てくる pz 配位子の量は、 M イオンと M' イオンの組み合わせに大きく依存した。UV-Vis 吸収スペクトルから、 MM' の 20 mmol L^{-1} 懸濁液から約 0.7 mmol L^{-1} (CoPt) から 6 mmol L^{-1} (FePt) までの pz 分子の濃度を推定することができる。この濃度差は 8 倍以上であり、 M サイトの化学種が配位子交換に主要な影響を与えることを示している。FePd の濃度 (3 mmol L^{-1}) は FePt の約半分であることから、 M' 部位も配位子交換に関与している。 M' イオンは pz 配位子とは直接結合していないが、CN 架橋を介して M イオンの電子状態に影響を与えており、その効果は MM' 磁気的挙動で確認されている。FePt の配位子交換は、pz 配位子の MeOH 分子への約 30% の置換に相当する。交換は完全ではなかったが、MeOH が弱配位子場であることを考慮すると、この比率は重要である。交換が完全でなかったのは、溶出した pz 配位子が固体構造に戻る逆反応が起こったためと推測される。

(3) FeM' は磁性材料であるため、我々は FePd におけるスピン結合欠陥形成を探索した。FeM の協調的スピנקロスオーバーは不連続な構造変化を伴い、磁気状態は熱履歴と FeM の細孔に吸着したゲスト分子に依存する。熱ヒステリシスにより、同じ温度で Fe^{2+} サイトに高スピン (HS)

または低スピン(LS)状態をとることができ、材料がその温度に到達するまでの熱経路(加熱または冷却)に依存する。FePd 粉末の場合、273K の MeOH 中で HS と LS の状態が双安定であることが、粉末懸濁液の色と 273K の MeOH 中で懸濁液として測定した PXRD パターンから示された。FePd-LS 懸濁液から得られた濾液の紫外可視吸収スペクトルは、FePd-HS 濾液の吸光度よりもはるかに小さく、FePd-LS 粉末は配位子交換反応の影響を受けにくいことが示された。FePd-LS の欠陥濃度は、pz 配位子の吸光度から 0.1 mmol L^{-1} と見積もられ、273 K での FePd-HS の約 20 倍であった。FePd-LS の欠陥形成が抑制されていることは、LS 状態により多く占有されている Fe^{2+} イオンの t_{2g} 軌道が、 e_g 軌道よりも結合性が高いことに基づいて理解できる。したがって、 Fe^{2+} イオンと pz 配位子間の結合エネルギーは LS 状態の方が高く、FePd-LS の欠陥濃度が抑制されていると推察される。この結果は、スピン状態を操作することで、ホフマン CP の欠陥濃度を制御できることを示唆している。スピン結合による欠陥形成は、比較的弱い相互作用(磁気秩序)が、はるかに強い相互作用(化学結合)が支配する現象に転移するという意味で興味深い。

(4) FePt 粉末は MeOH 中で最も配位子交換の影響を受けやすいため、他の有機溶媒による FePt の欠陥形成を調べた。FePt 粉末を 6 種類の有機溶媒 (EtOH、IPA、アセトン、THF、MeCN、DCM) に懸濁し、濾液をガスクロマトグラフィー (GC) で分析して、溶媒によって交換された pz の濃度を定量した。この結果、DCM を除くすべての有機溶媒で検出可能な量の pz が観察された。しかし、その濃度は FePt/MeOH 懸濁液の濃度よりもはるかに低かった。IPA は、6 つの有機溶媒の中で最も高濃度の pz (約 0.5 mmol L^{-1}) を与えたが、これは MeOH 懸濁液からの量の 10%未満であった。DCM が pz サイトに空孔を作らないという事実は、欠陥形成の配位子交換メカニズムを裏付けるものである。他の溶媒は、M イオンの配位数を変えずに pz 配位子を置換できる配位部位を O または N 原子に持っている。拡張配位物質における配位子交換過程には、熱力学的側面と動力学的側面の両方が影響することがよく知られている。pKa の高い配位子による交換は、より安定な配位子-金属配位をもたらす、熱力学的に有利であるが、我々の研究では、pKa と配位子交換効率の間にそのような相関は観察されなかった。したがって、MM'における配位子交換は、動力学的側面に支配されていると考えられる。重要な速度論的要因の一つは、リガンドとしての溶媒の拡散性である。この構造では 1 個の pz リガンドを置換するのに 2 個の溶媒分子が必要であるため、高濃度の溶媒は立体障害により pz リガンドを置換するのをより嫌うと考えられる。これが、試験した溶媒の中で最も分子が小さい MeOH による交換を特異的に有効にしている主な要因であると考えられる。

(5) CP や MOF の欠陥工学は、触媒応用のために、配位不飽和サイトを作り、電子構造を調整する方法を利用する。欠陥制御された CP の有用性を実証するため、これらの粉末の触媒活性を調べた。MeOH 懸濁液では欠陥濃度が特に高いので、MM'粉末を用いて MeOH 中でのシクロヘキサノンのアセタール化反応をテストした。ここで、MeOH は溶媒であると同時に反応剤としても機能する。反応は常温条件下では緩慢であるが、ブレンステッド酸やルイス酸によって容易に触媒される。基質としてシクロヘキサノンを選んだのは、シクロヘキサノンのサイズが pz のサイズに近いからである。その結果、6 種の CP のうち、FePd、FePt、NiPt の 3 種は、副反応を起こすことなく、約 90%の収率 (24 時間) で 1,1-ジメトキシシクロヘキサノンと水を得る顕著な活性を示した (GC による)。一方、CoPd、CoPt、NiPd 粉末の活性はほとんど無視できるものであった。MeOH 中では活性基の方が不活性基よりも欠陥が多いため、欠陥形成が触媒活性に関与していると考えられる。また、最も活性が高い FePd でも、反応溶液中に DCM を混合することで欠陥生成が大きく抑制され、触媒活性が失われた。これにより、配位子交換が起こった欠陥サイトが活性点であり、溶媒種により活性の制御が可能になったことがわかった。なお、MeOH 中で最も欠陥の多い FePt は、触媒性能が最も高いわけではなかったため、欠陥の量だけで触媒活性を説明することはできない。包括的な説明には、各活性部位の質(ターンオーバー頻度など)も考慮する必要がある。

(6) 三次元ホフマン型 CP の合成後の配位子交換を系統的に調べた結果、欠陥形成の程度は構造中の金属イオンの組み合わせによって調節されることが明らかになった。結合相互作用の異方性により、配位子交換は弱い配位子上で選択的に起こり、八面体金属イオンの周りに欠陥サイトを形成する。欠陥濃度は、金属イオンの溶解を伴わない常温条件下で 30%にも達する。この欠陥濃度は、八面体金属イオンのスピン状態と配位子交換のための溶媒種に大きく依存し、これらの CP の欠陥工学に複数の制御を与える。欠陥構造は、反応促進に必要なルイス酸性サイトを提供することにより、触媒として機能する。触媒反応機構についての検討から、触媒の活性は、溶媒種によって決まる欠陥形成の程度によって制御されることが明らかになった。本研究は、CP や MOF における欠陥構造の設計と操作、および欠陥工学と磁性や触媒作用などの特性との結合に有用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1件（うち査読付論文 1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 Daiki Umeyama, Atsuro Takai, Kazutaka Sonobe	4. 巻 61
2. 論文標題 Postsynthetic Defect Formation in Three-Dimensional Hofmann-Type Coordination Polymers and Its Impact on Catalytic Activity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1697-1703
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.1c03560	査読の有無 有
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3件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Daiki Umeyama, Atsuro Takai, Kazutaka Sonobe
2. 発表標題 Defect Formation in Three-Dimensional Hofmann-Type Coordination Polymers
3. 学会等名 日本化学会 第103回春季年会（2023）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Daiki Umeyama
2. 発表標題 Molecular bandgap tuning enabled by the lattice expansion of three-dimensional hybrid perovskites
3. 学会等名 The 95th JSCM Anniversary Conference（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Daiki Umeyama
2. 発表標題 Induced defect formation in organic-inorganic hybrid materials for heterogeneous catalysis
3. 学会等名 ACS Spring 2021（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

〔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
---------	---------