

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18970

研究課題名（和文）実験的推論によらない配位高分子における無限自己集積構造の形成過程の理論的解明

研究課題名（英文）Theoretical elucidation of formation processes of infinite self-assembled structures of coordination polymers without experimental inference

研究代表者

土方 優 (Hijikata, Yuh)

名古屋大学・未来社会創造機構・特任准教授

研究者番号：70622562

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本課題では金属イオンと有機配位子の自己集積で組み上がる配位高分子の自己集積過程を理論計算による網羅的探索で解明することを目的に研究を行った。特に、配位高分子の構成要素（ビルディングユニット）の集積過程に関し以下の点を解明した。

1. エネルギー障壁の低い平衡反応過程が中間状態として存在し、その中間状態を経てユニットが形成する。
 2. 金属種が異なるとユニット前駆体の安定性も異なり、溶媒分子によるユニット前駆体の安定化や溶媒分子と配位子の交換反応が重要など、形成されるユニット構造は同形でもその形成過程や決定因子は異なる。
- これらは合成実験では感覚的にしか捉えられておらず、理論計算によって初めて解明できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本理論研究における結果は、配位高分子の合成研究において感覚的に捉えられていた反応機構を明らかにするだけでなく、組み上がる骨格は同形であっても金属種によって骨格形成の中間体の安定性が異なり、結果として骨格形成過程も異なることまで明らかにした。これによって、今まで自己集積としてのみ説明してきた反応過程の理解が進み、配位高分子合成の真の設計指針に資する知見を与えるものである。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this project was theoretical elucidation of the self-assembly processes of coordination polymers, which are assembled by the self-assembly of metal ions and organic ligands, through comprehensive searches of reaction pathways. The following points were elucidated concerning the formation process of building units of coordination polymers.

1. Equilibrium reaction processes with low energy barriers exist as intermediate states, and a building unit is formed through these intermediate states.
2. The stability of building unit precursors depends on metal species, and stabilization of building unit precursors by solvent molecules and exchange reactions of solvent molecules with ligands are important. The formation process and determining factors depend on the metal species even though the formed unit structures are the same.

These factors were understood by only experimental chemical intuition, and this theoretical research were able to elucidate them.

研究分野：理論計算化学

キーワード：自己集積 理論計算 多孔性配位高分子

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

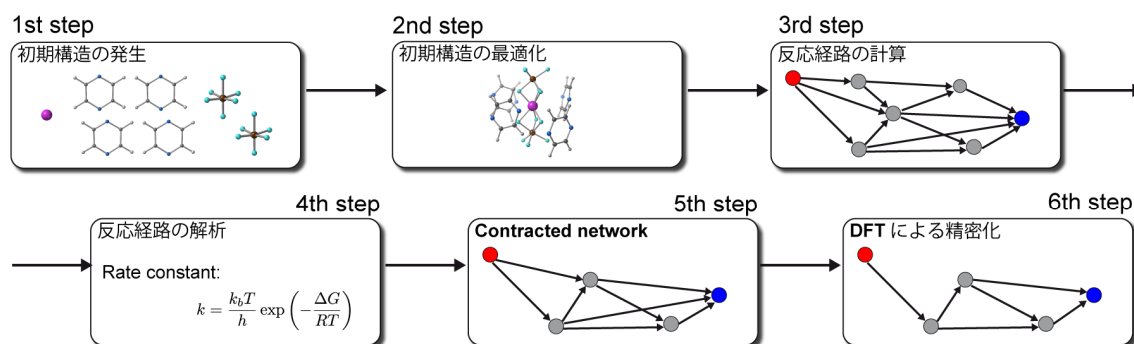
多様な金属イオンと有機配位子の自己集積で組み上がる配位高分子または金属有機構造体と呼ばれる化合物群は、吸着材、分離材、触媒、センサーなど多彩な機能を有した化合物群として注目され、発見から30年弱の間に急速に研究が発展してきた。その多彩な機能は、合成時の金属や配位子の自由な選択にもとづく多種多様な構造から生み出されているものであり、その選択と構造設計は、機能設計を行う上で重要なものである。しかし、その集積構造の設計は容易ではない。その理由は、集積過程の原子レベルでの実験的追跡が困難であり、その集積過程が自己集積という言葉でのみ説明してきたからである。つまり機能発現に関わる集積構造の自在な設計や制御を達成し、集積構造から生み出される配位高分子の多様な構造・機能における真の設計を可能とするには、その自己集積過程明らかにすると同時に、集積過程における重要な因子を理解する必要がある。

2. 研究の目的

本課題では、理論計算によって原子レベルで金属と配位子の集積過程を追跡・解明することを掲げた。通常、反応に関する理論研究では既知反応などから反応経路の予想を行い、それら予想した経路に関する計算を行うことで得られる構造やエネルギーから反応経路を決定する。つまり、計算を行う前に反応経路の見当付けを行うことが必須であり、見当付けが出来ない場合は理論計算を行うことは難しい。特に、配位高分子のような構成要素と構造が多様かつ複雑な系における骨格形成経路の見当付けは実質的に不可能であり、実際の反応経路が理論的もしくは実験的に原子レベルで明らかにされているものは皆無である。そこで網羅的な反応経路の探索を行うことで事前の反応経路の見当付けを行うことなく、配位高分子の自己集積過程の各ステップを解明し、その集積過程を理解することを目的とした。これらによって、集積構造の自在な設計・合成、金属と配位子の空間配置・配列の制御、さらには生み出される機能の自在設計に資する知見を得ることができる。

3. 研究の方法

理論計算による反応経路の網羅的探索を行うことで、事前の反応経路の検討付けを行わずに計算を行う。ただし、網羅的な探索を行うとは言い、配位高分子の結晶化までの全経路探索には膨大な計算時間を要し、大量の構造が発生するため非現実である。そこで半経験的量子化学計算法である GFN2-xTB 法を用いて計算コストの大幅な削減を行い、GFN2-xTB 法によって得られた結果を密度汎関数法 (DFT) を用いて最適化を行うことで安定構造と遷移状態構造を得ることとした。本課題では、配位高分子における配位子と金属からなる最小集積構造かつ骨格の構成要素となる secondary building unit (SBU) の形成過程に注目し、SIFSIX シリーズと呼ばれる骨格の SBU, paddle-wheel unit と呼ばれるひろく配位高分子骨格に現れる SBU を計算対象とした。図1にそのスキームを示す。これら計算中では SiF_6^{2-} の構造の崩壊を防ぐために Si-F の間には harmonic potential を適用している。



(図1) 計算スキーム

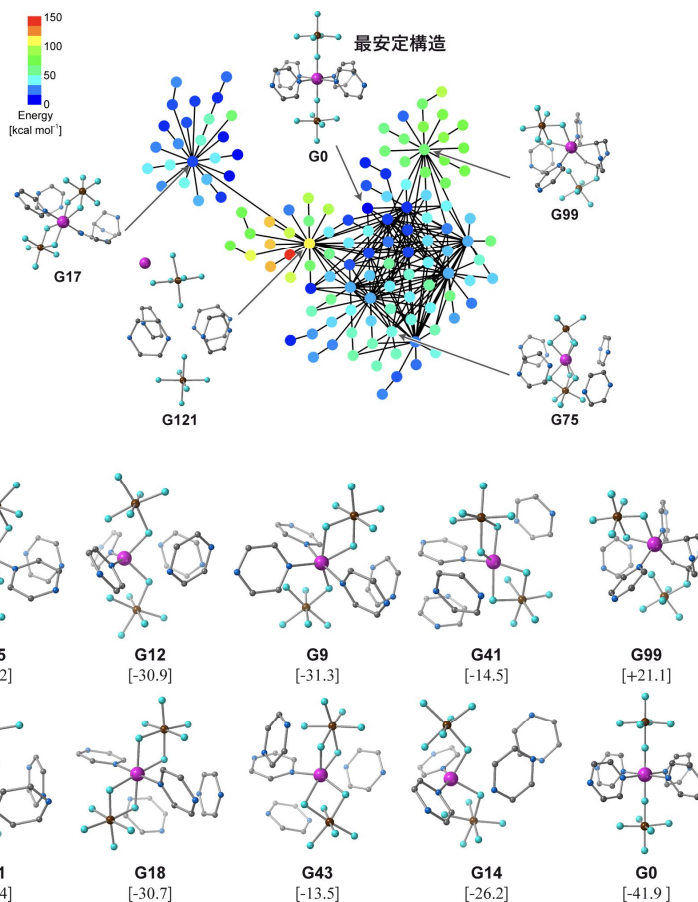
4. 研究成果

(1) SIFSIX シリーズの SBU

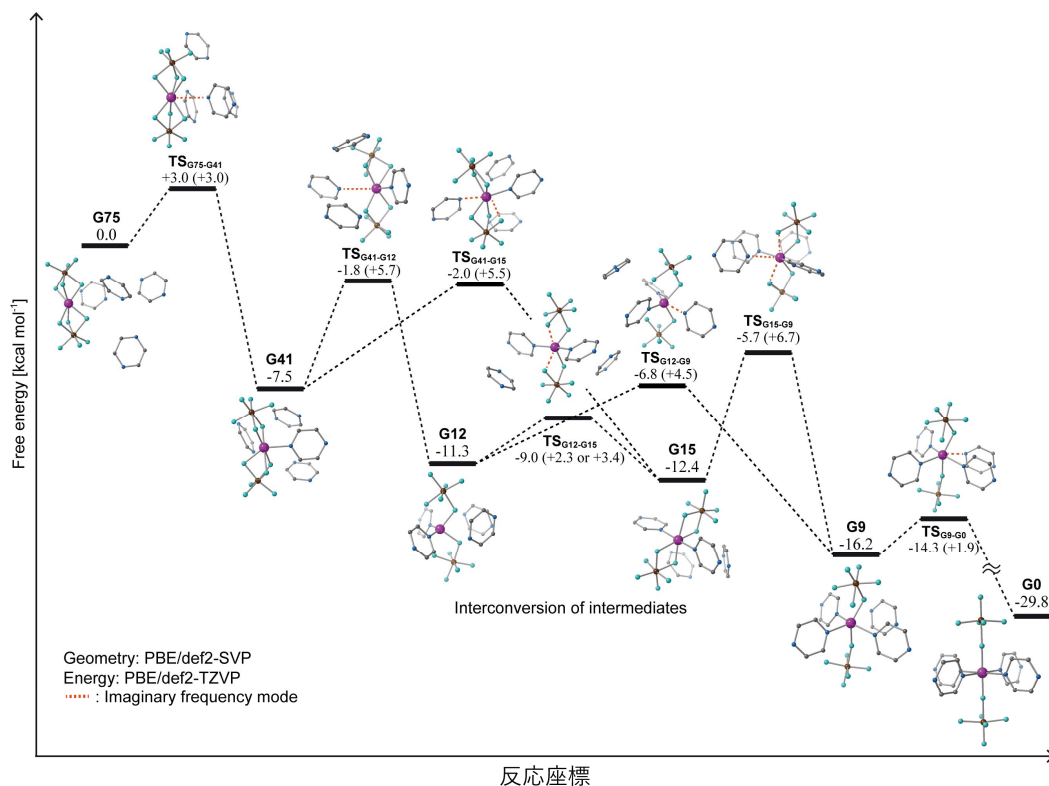
具体的な計算系として、 CO_2 の吸着能の高さから注目されている骨格の基本となる SBU である $[\text{Zn}(\text{pyz})_4(\text{SiF}_6)_2]^{2-}$ (pyz = pyrazine) の集積過程に関する計算を行った。図1のスキーム中の 5th step によって得られた反応経路ネットワークの結果を図2(次ページ)に示す。図2中の G75 が 2nd step における最適化初期構造であり、G0 が最も安定な構造かつ実際に実験の結晶構造中で見られる SBU 構造であり、本スキームによって SBU の生成が確認出来た。次に局所安定構造として得られた G17, G99 や G21 であるが、これらは相対エネルギーが非常に高く、中間体としての可能性が低いと判断した。これら初期構造、目的とする構造、不安定な構造以外に図3(G99を除く)に示した熱力学的に安定かつ速度論的にも形成が可能な構造を示した。これらのうち、亜鉛イオンが4また6配位構造を取っているものは相対的エネルギーが低く安定であり、5配位構造種に関しては相対エネルギーが高く相対的に不安定な構造となっており、化学的にも合理的結果と言える。

次に、反応経路ネットワークにもとづき G75 から G0 に向かう速度論的にも熱力学的にも可能と考えられる経路における構造を DFT を用いて最適化を行った結果を図 4 に示す(6th step に対応)。このエネルギーダイアグラムでは、多段階で比較的低いエネルギー障壁を越える反応を経由して G0 が形成しており、今回対象とした骨格が室温で容易に合成されていることと整合性の取れた結果となっていた。

また、interconversion of intermediate と記した部分では、錯体の平衡反応過程(有機配位子が金属に配位したり離れたたり)を繰り返せるほど低い反応障壁の過程を有しており、この中間状態を経て、骨格形成へとつながるエネルギー障壁を超え、期待される骨格構造の形成が進んでいることを明らかにすることに成功した。この過程は、これまで多孔性配位高分子合成の実験分野で言われてきた「配位高分子は平衡反応によって配位結合の形成と解離繰り返して形成する」という直感的理解を理論的に示したと言える結果である。本成果は理論計算による集積過程の網羅的探索による反応過程を明らかにした初めての報告である。



(図2) 得られた reaction path network と安定構造



(図3) 得られた SBU の生成過程

(2) Paddle wheel タイプの SBU

上記の $[\text{Zn}(\text{pyz})_4(\text{SiF}_6)_2]^{2-}$ の知見をもとに、同様のスキームで金属二核錯体ユニットである paddle wheel 構造の自己集積過程の解明に取り組んだ。金属イオンとして亜鉛または銅を用い、カルボキシレート配位子、窒素系配位子（軸位配位子）、そして水（溶媒分子）を反応系として網羅探索を行った。亜鉛の場合、窒素系配位子や溶媒分子を含まない反応経路では、ユニット前駆体の形成ができず骨格形成が進まない結果となった。一方で、窒素系配位子や溶媒分子を含む反応経路では窒素系配位子もしくは水が亜鉛に配位することでユニットを安定化し、骨格形成が促されることが明らかとなった。銅の場合は、ユニット前駆体が形成した後、この前駆体に水分子が配位し、この水と窒素系配位が入れ替わることでユニット形成が進行していることが明らかとなった。つまり、同系の骨格であっても、金属ごとに骨格の形成過程が異なり、溶媒分子も骨格形成過程に重要な役割を果たしており、溶媒の選択も重要であることを示す計算結果を得ることに成功した。これら銅ユニットにおいては、実際の合成でも窒素系配位子を混合するタイミングが重要であることが知られており、これら結果を理論計算によっても支持するものであり、その理由を明らかにすることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshino Haruka, Saigo Masaki, Miyata Kiyoshi, Onda Ken, Pirillo Jenny, Hijikata Yuh, Kosaka Wataru, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 59
2. 論文標題 Unprecedented highly efficient photoluminescence in a phosphorescent Ag(I) coordination polymer	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 4616 ~ 4619
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CC00179B	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 -
1. 著者名 Inaba Yuya, Yang Jian, Kakibayashi Yu, Yoneda Tomoki, Ide Yuki, Hijikata Yuh, Pirillo Jenny, Saha Ranajit, Sessler Jonathan L., Inokuma Yasuhide	4. 巻 62
2. 論文標題 Chiral Calix[3]pyrrole Derivatives: Synthesis, Racemization Kinetics, and Ring Expansion to Calix[9] and Calix[12]pyrrole Analogues	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202301460
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202301460	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 該当する
1. 著者名 Sano Taichi, Sun Yuhua, Mukai Taichi, Inaba Yuya, Yoneda Tomoki, Ide Yuki, Pirillo Jenny, Hijikata Yuh, Inokuma Yasuhide	4. 巻 -
2. 論文標題 Toward calix[2]-type macrocycles: Synthesis and structural analysis of cyclic tetraketone and highly strained furanophane	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424623500189	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 -
1. 著者名 Skjelstad Bastian Bjerkem, Hijikata Yuh, Maeda Satoshi	4. 巻 62
2. 論文標題 Early-Stage Formation of the SIFSIX-3-Zn Metal-Organic Framework: An Automated Computational Study	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1210 ~ 1217
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c03681	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 -

1. 著者名 Watanabe Keita, Saha Ranajit, Inaba Yuya, Manabe Yumehiro, Yoneda Tomoki, Ide Yuki, Hijikata Yuh, Inokuma Yasuhide	4. 巻 -
2. 論文標題 Absorption spectra of calix[3]pyrrole analogs as probes for contracted macrocycles	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Porphyrins and Phthalocyanines	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1142/S1088424622500754	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 -

1. 著者名 Ide Yuki, Manabe Yumehiro, Inaba Yuya, Kinoshita Yusuke, Pirillo Jenny, Hijikata Yuh, Yoneda Tomoki, Shivakumar Kilingaru I., Tanaka Saki, Asakawa Hitoshi, Inokuma Yasuhide	4. 巻 13
2. 論文標題 Determination of the critical chain length for macromolecular crystallization using structurally flexible polyketones	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 9848 ~ 9854
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2SC03083G	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 1件)

1. 発表者名 土方優
2. 発表標題 結晶構造と理論計算
3. 学会等名 令和5年 (2023年) 度日本結晶学会年会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 土方優
2. 発表標題 ナノ空間材料の計算科学
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第13回 CSJ化学フェスタ2023 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Bastian Bjerkem Skjelstand, Yuh Hijikata, Satoshi Maeda
2. 発表標題 A Computational Study on the Early-Stage Self-Assembly of the SIFSIX-3-Zn Metal-Organic Framework
3. 学会等名 12th Triennial Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (国際学会)
4. 発表年 2022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