

分子動力学法による多孔性高分子亜鉛錯体に吸蔵されたベンゼンの

動的挙動に関する研究

(大阪大院・理¹、阪大博物館²、東洋大・理工³、ハイデルベルグ大⁴)○高倉康平¹; 上田貴洋^{1,2,3}; 宮久保圭祐^{1,2}; 江口太郎^{1,2}; MARTIN, Bodo⁴; COMBA, Peter⁴

【序】多孔性高分子亜鉛錯体 IRMOF-1 (Fig.1) は、大きさが 1 nm 程度のジャングルジム様の均一な三次元マイクロ細孔を有し、そこに様々な気体分子を吸蔵することができる。これまでに当研究室では、この細孔に吸蔵されたゲスト分子集団が、バルクとは異なる特異な物性を示すことに着目し、研究を進めてきた。その一つとして、ゲスト分子集団の融解現象が挙げられる。一般的に、細孔径が 2 nm より小さなマイクロ孔では、ゲスト分子の協同現象は起こらないといわれているが、この物質に吸蔵されたゲスト分子集団は、融解現象や固相-固相転移のような協同現象を示す。これらの現象は、同じくマイクロ細孔を有するゼオライト等の物質に吸着したゲスト分子では観測されず、IRMOF-1 に特有の高い結晶性と均一な細孔構造に起因すると考えられる。更に、これらの相転移温度がゲスト分子の吸蔵量に依存することも報告されており、温度や吸蔵量に対するゲスト分子の動的挙動の微視的な解明は非常に興味深い。

本研究では、ゲスト分子のダイナミクスと相転移挙動との関連を詳細に検討するため、IRMOF-1 に吸着したベンゼン分子について、分子動力学シミュレーションを行い、相転移に係わる分子運動の変化と分子間相互作用について検討した。

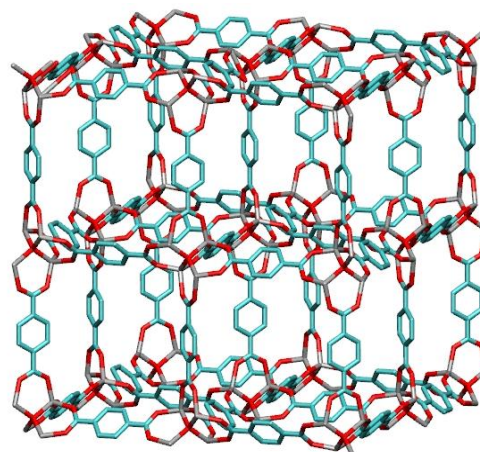


Fig.1 IRMOF-1 の結晶構造
($Fm\bar{3}m$, $a = 25.8320 \text{ \AA}$)

【実験】シミュレーションは、プログラムに *Macromodel*^[1] を用いて行った。IRMOF-1 の構造は X 線構造解析の結果を基に作成した。今回の計算では、周期境界条件を設ける代わりに、 $4 \times 4 \times 4$ の 64 細孔からなる構造の中央 8 細孔 ($2 \times 2 \times 2$) のみにゲスト分子を配置したものを初期配置として用いた。力場パラメータは R. Schmid ら^[2] より IRMOF-1 用に調整された MM3 force field を用いた。今回の分子動力学計算では、500 ps の平衡シミュレーションの後、200 ps のシミュレーションを行った。それぞれのシミュレーション結果を 1.0 ps 毎に保存し、解析を行った。

【結果、考察】細孔内に吸着したベンゼン分子の並進拡散および再配向運動を、それぞれ拡散係数と再配向相関関数を用いて評価した。Fig.2に各温度での再配向相関関数を、Fig.3に充填率89% (56分子/Unit cell)における、細孔内ベンゼン分子の拡散係数のアレニウスプロットを示す。Fig.2では、250-260 Kの間に減衰率の大きな変化が、Fig.3においても同じ温度領域で拡散係数の不連続なジャンプが観測された。こ

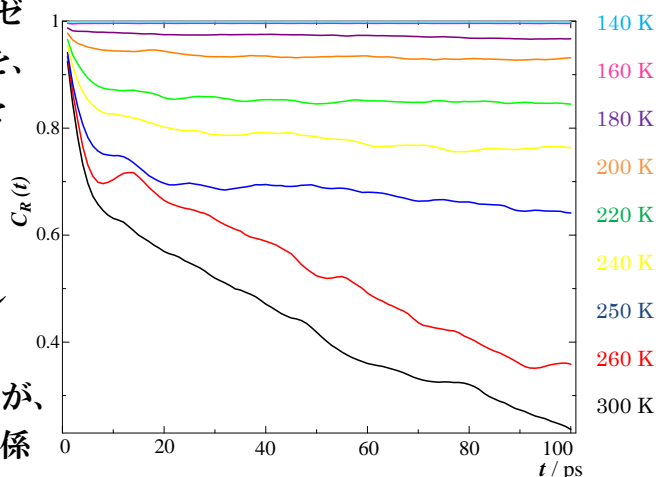


Fig.2 再配向相関関数の温度変化 (89%)

れらのデータは、分子運動が著しく激しくなるゲスト分子の動的構造変化が、この温度領域で起こることを示唆している。また、ベンゼン分子が再配向と並進拡散の両方の自由度を獲得していることから、観測された変化は細孔内におけるベンゼンの融解に相当すると考えられる。しかし、250 Kより高温の拡散係数から求めた活性化エネルギーは 25 kJmol^{-1} であり、これまでに当研究室で行ったNMRによる実測値 (7 kJmol^{-1}) と異なる。^[3] また、実測された融点も 216 Kであり、分子動力学シミュレーションは実測値に比べていずれも過大に評価している。

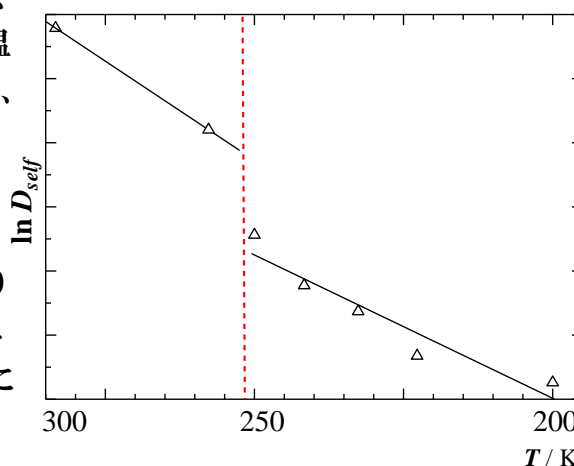


Fig.3 拡散係数のアレニウスプロット (89%)

この原因として、計算中で周期境界条件を適用しなかったことによる境界面の影響が考えられる。そこで現在、新たにプログラムとして *Tinker*^[4]を用いて、 $2 \times 2 \times 2$ の単位格子周辺に周期境界条件を導入しての分子動力学シミュレーションを行っている。当日は、これらの結果についても加えて報告、議論する。

参考文献

- [1] *MacroModel*; Schrödinger, LLC. <http://www.schrodinger.com/>
- [2] M. Tafipolsky, S. Smirjalayer, R. Schmid, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 1169.
- [3] 河村好紀, 上田貴洋, 宮久保圭祐, 江口太郎, **2009** 日本化学会春季年会, 3D3-33.
- [4] J. W. Ponder, F. M. Richards, *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 1016.
<http://dasher.wustl.edu/tinker/>