

## 2D13

# 分子動力学法による配位高分子亜鉛錯体 IRMOF-1 に吸着されたベンゼン分子集団の相転移挙動と局所構造

(東洋大・理工<sup>1</sup>、阪大院・理<sup>2</sup>、阪大・博物館<sup>3</sup>、ハイデルベルグ大<sup>4</sup>)

○上田貴洋<sup>1</sup>、高倉康平<sup>2</sup>、宮久保圭祐<sup>2,3</sup>、江口太郎<sup>2,3</sup>、

MARTIN, Bodo<sup>4</sup>、COMBA, Peter<sup>4</sup>

【序】テレフタル酸を架橋配位子とする亜鉛錯体  $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3]_n$  は、Isorecticular metal-organic framework-1 (IRMOF-1) と呼ばれる細孔性物質である。この結晶は、 $\text{Zn}_4\text{O}$  の正四面体と架橋配位子であるテレフタル酸が3次元的につながり、格子定数  $a = 2.5832 \text{ nm}$  の立方格子を形成する。テレフタル酸のベンゼン環の配向によって、大きさの異なる2種類のマイクロ孔 (cavity I: 細孔径  $1.51 \text{ nm}$ 、cavity II: 細孔径  $1.10 \text{ nm}$ ) が形成され、これらは互いに  $0.80 \text{ nm}$  の開口部によって連結し、均一なジャングルジム型のナノ空間を提供する (Fig.1)。この細孔は

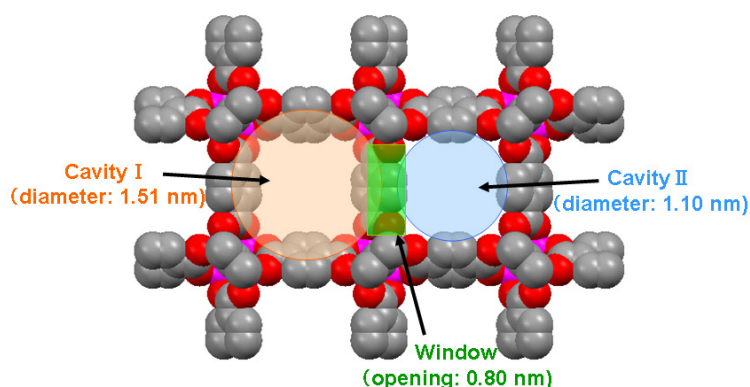


Fig. 1 Schematic representation of cavities in IRMOF-1

様々な気体分子を吸蔵する。吸着された分子集団は、細孔壁から受ける強いナノ細孔ポテンシャルにより、バルクとは異なる構造や物性の発現が期待できる。我々は、これまでに IRMOF-1 に吸蔵された分子集団がマイクロ孔において相転移現象を示すことを見出し、その発現機構について主としてゲスト分子のダイナミクスに注目して検討を行ってきた[1,2]。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[3]、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。しかしながら、IRMOF-1 のマイクロ孔におけるゲスト分子の協同現象の発現機構については、いまだ不明瞭な点が多く、吸着分子の局所構造や細孔内での分布の様子など構造化学的な側面からの理解が必要不可欠である。

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を取り上げ、相転移に係わる分子運動、細孔内におけるベンゼン分子の分布の様子、さらには、ベンゼン分子集団の吸着構造の温度依存性について、分子動力学シミュレーションを行うことにより検討した。

【実験】シミュレーションは、プログラムに *TINKER* [4]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。8つの細孔をもつ単位格子に 13-96分子のベンゼンを入れ、周期境界条件を考慮してシミュレーションを行った。力場パラメータは R. Schmid ら[5]により 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、1.5 fs の時間ステップで 1 ns 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運動の軌跡を Fig. 2 に示す。室温付近ではすべての細孔にわたって均一に分布しているベンゼン分子が、160 K より低温では、cavity I と II においてそれぞれ別々の軌跡を描く。さらに、120 K ではベンゼン分子が各細孔内の決まった位置に局在化するようになるのがわかる。これは、温度の上昇とともに、各細孔に局在化したベンゼン分子が結晶全体にわたって均一に拡散する様子を再現しており、NMR の  $^1\text{H}$  スピナー格子緩和時間の温度依存性から得られた分子運動とも矛盾しない。吸着分子の秩序構造から擬似液体相への転移の存在を示唆していると考えられる。講演では、動径分布関数の結果とも合わせ、相転移によるベンゼンの局所構造の変化について議論する。

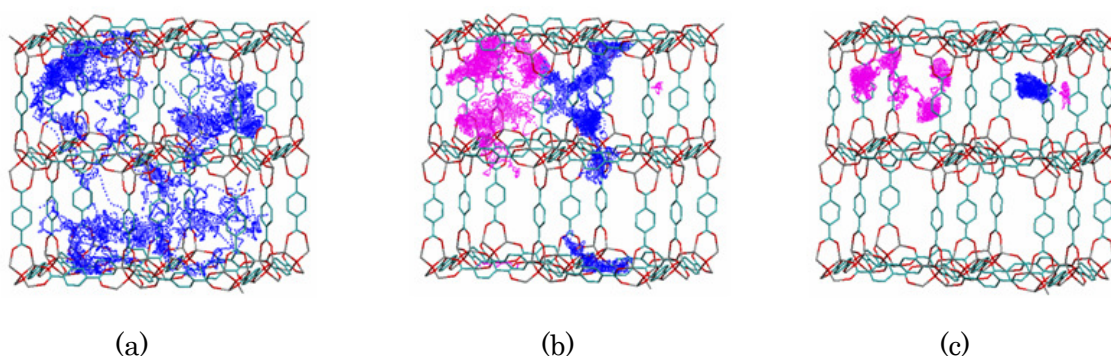


Fig.2 Temperature dependence of the trajectories of benzene molecules in IRMOF-1 ( $56\text{C}_6\text{H}_6/\text{unit cell}$ ); 280 K (a), 160 K (b) 120 K (c). At 160 K and 120 K, the trajectories in cavity I and II are distinguishable each other, whereas at 280 K benzene molecules merge between both cavities.

#### 参考文献

- [1] T. Ueda, K. Kurokawa, H. Omichi, K. Miyakubo, T. Eguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 443, 293-297.
- [2] T. Ueda *et al.*, *In Nanoporous Materials, Proceedings of the 5th International Symposium*; A. Sayari, M. Jaroniec, Eds; World Scientific, Singapore, **2008**, pp. 445-455.
- [3] D. Hirano, T. Atake, *et al.*, *46th JCCTA*, 3C0940, **2010**.
- [4] J. W. Ponder *et al.*, *J. Comput. Chem.*, **1987**, 8, 1016
- [5] M. Tafipolsky, S. Smirjalayer, R. Schmid, *J. Comput. Chem.*, **2007**, 28, 1169.