

(豊橋技術科学大学大学院¹、村田製作所²)○杉本拓也¹、岡本晃澄¹、矢野篤志¹、檜貝信一²、若岡拓生²、栗田典之¹**Ab initio molecular simulations for porous coordination polymers**(Toyohashi University of Technology¹, Murata Manufacturing Co., Ltd.²)○T. Sugimoto¹, A. Okamoto¹, A. Yano¹, S. Higai², T. Wakaoka² and N. Kurita¹**【はじめに】**

近年、新規な多孔質材料として、多孔性金属錯体 (porous coordination polymers: PCP) が大いに注目されている[1]。その PCP は、金属イオンに有機配位子が結合した錯体構造を基本とした巨大な周期構造を形成しており、金属イオンと有機配位子との組み合わせを変えることにより、様々なサイズの細孔を持つ PCP を合成することが出来る。

本研究では、PCP 中の金属イオン-有機配位子間の結合状態の制御を目指し、Al を含む PCP である MIL-101-NH₂ について、これを構成する最小単位のクラスターの構造安定性を、密度汎関数理論 (density functional theory: DFT) に基づく第一原理分子シミュレーションを用いて、詳細に解析した。更に、フラグメント分子軌道 (fragment molecular orbital: FMO) 計算により、クラスターの安定化に、どのような相互作用が重要であるかを調べた。

【計算手法】

Al を含む MIL-101-NH₂ は実験で合成されているが、それを構成する有機配位子である 2-amino-1,4-benzenedicarboxylate (BDC-NH₂) 中の NH₂ 基の位置は特定されていない。そこで、まず、NH₂ を含まない BDC から成るクラスターの安定構造を求め、BDC 中の様々な位置に NH₂ を置換した。そして、これらのクラスターの構造を最適化し、全エネルギー (Total energy: E_T) を比較することにより、最安定な置換位置を決定した。さらに、NH₂ の有無による Al と配位子間の相互作用の変化を解析した。NH₂ の置換位置として、全ての NH₂ を中心の Al 側に配置した構造 (BDC-NH₂-near)、中心から離れた位置に配置した構造 (BDC-NH₂-far)、偏りなく均等に配置した構造 (BDC-NH₂-even) の 3 種類を考慮し、置換位置の変化による MIL-101-NH₂ の構造変化を調べた。また、クラスター周囲のプロトン (H⁺) 濃度の変化による、クラスターの構造変化を明らかにするため、有機配位子の Al 側の COO⁻ 部位に H⁺ を付加し、DFT 計算を用い安定構造を求めた。構造最適化計算の際、クラスターの周囲の溶媒の影響は、連続溶媒近似を用いて考慮した。溶媒として、ジメチルホルムアミド (DMF) と水を考え、Al を含む MIL-101-NH₂ の構造安定性への溶媒の効果を検討した。

次に、MIL-101-NH₂ の NH₂ 置換位置、及びプロトン付加により、クラスターの相対的な安定性が変化する原因を明らかにするため、FMO 計算を用い、MIL-101-NH₂ 中の各構成分子間の相互作用エネルギーを求め、どの部分間の相互作用がクラスターの安定化に重要であるかを解析した。

【計算結果と考察】

真空中で最適化した 3 種類のクラスターの安定構造を Figure 1 に、真空中及び連続溶媒を用いて最適化した各構造の E_T を Table 1 に示す。Figure 1 の各構造を比較すると、どの構造にも大きな違いはなく、MIL-101-NH₂ の安定構造は、NH₂ の置換位置には殆ど依存しないことが分かった。

また、Table 1 に示すように、プロトン付加前のクラスターでは、3 種類の構造のエネルギー差が、最大でも 2.5 kcal/mol であり、NH₂ の置換位置を変えても安定性は大きくは変化しない。但し、真空中と溶媒中で、3 種類の構造の相対的安定性は変化する。

次に、クラスター周囲のプロトン濃度の増加により、有機配位子の COO⁻ 部位に H⁺ が付加した構造 (pro-BDC 及び pro-BDC-NH₂) を DFT 計算で最適化し、 E_T を計算した結果を Table 1 に示す。プロトン付加前の BDC-NH₂ に対する結果と比較すると、各構造の E_T は大きく異なり、中心部の Al から離れた位置で NH₂ 置換を行なった構造が、真空中、溶媒中のいずれでも、最安定となる。以上の様に、有機配位子へのプロトン付加により、BDC-NH₂ の安定構造は大きく影響されることが、初めて明らかになった。

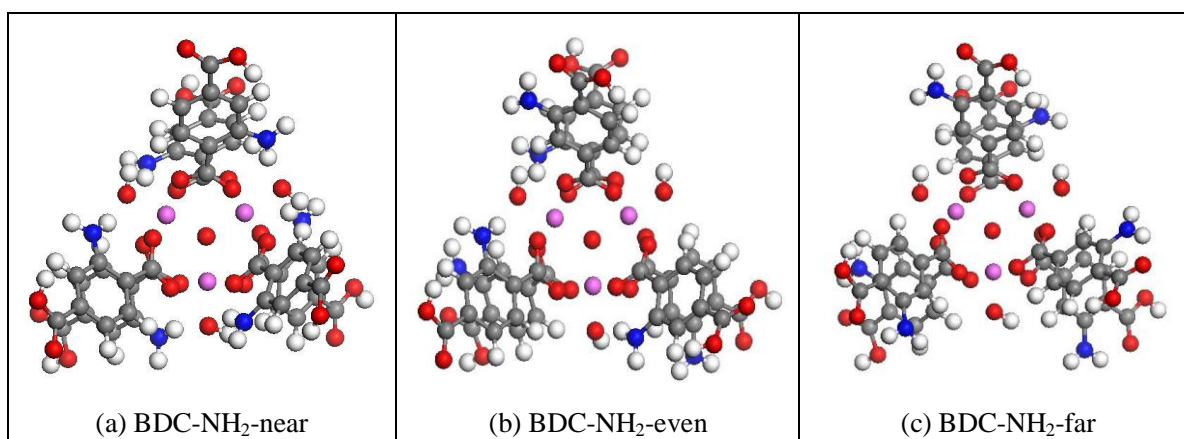


Figure 1 Structures of clusters composed of BDC-NH₂ and Al in vacuum optimized by DFT calculations

Table 1 Total energies (E_T) for clusters in vacuum, water and DMF

Cluster	vacuum		water		DMF	
	E_T (kcal/mol)	ΔE_T	E_T	ΔE_T	E_T	ΔE_T
BDC	-2940099.8	—	-2940161.3	—	-2940159.7	—
BDC-NH ₂ -near	-3148675.5	0.0	-3148747.9	2.5	-3148746.2	2.2
BDC-NH ₂ -even	-3148673.3	2.2	-3148749.1	1.2	-3148747.2	1.1
BDC-NH ₂ -far	-3148673.1	2.3	-3148750.3	0.0	-3148748.4	0.0
pro-BDC	-2940754.6	—	-2941612.6	—	-2941592.8	—
pro-BDC-NH ₂ -near	-3149361.4	44.4	-3150227.9	13.2	-3150207.7	14.6
pro-BDC-NH ₂ -even	-3149381.6	24.2	-3150233.7	7.3	-3150214.6	7.7
pro-BDC-NH ₂ -far	-3149405.8	0.0	-3150241.0	0.0	-3150222.3	0.0

【参考文献】

[1] for example, Jeong Yong L. *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* 38, 1450 (2009).