# 3P101

# 分子シミュレーションによる多孔性金属錯体を 安定化させる新規有機配位子の提案

(豊橋技術科学大学大学院) 〇杉本拓也、水島達朗、岡本晃澄、栗田典之

### Molecular simulations for proposing new organic ligands stabilizing MOF

(Toyohashi University of Technology)

OTakuya Sugimoto, Tatsuroh Mizushima, Akisumi Okamoto, Noriyuki Kurita

### 【はじめに】

近年、新規な多孔質材料として、多孔性金属錯体 (Metal Organic Frameworks: MOF) が注目され ている[1]。MOFは、金属イオンと有機配位子が配位結合した錯体構造から成る周期構造を持ち、 金属イオンと有機配位子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MOFを合 成することが出来る。本研究では、様々な有機配位子を用い、MOFの最小単位のモデル構造を作 成し、密度汎関数法 (Density Functional Theory: DFT) に基づく第一原理分子シミュレーション手 法を用い、真空中、及び溶媒中での安定構造を求めた。さらに、フラグメント分子軌道 (Fragment Molecular Orbital: FMO) 計算により、MOFを構成する各構成要素間の相互作用を解析し、どのよ うな構造の有機配位子が、より強固なMOF構造を形成し易いかを調べた。その結果を基に、新規 の有機配位子を提案し、それを用いた新規のMOFの安定構造と電子状態を明らかにした。

# 【計算手法】

本研究では、1,4-benzenedicarboxylate (BDC) と Al イオンから合成される MIL101 (materials of institute lavoisier 101) を計算対象とし、有機配位子 BDC を改変し、MIL101 の構造と電子状態を DFT 法により計算し、より強固な MIL101を提案した。今回、BDC の 6 員環の H を、OH 基、NH2 基、NO2 基、CN 基、CH3 基、あるいは COH 基に置換し、新規の有機配位子を作成し、これらの 配位子から成る MIL101の構造を最適化し、全エネルギー(Total energy: TE)を比較することにより、 最安定な置換位置を決定した。置換位置としては、全ての置換基を BDC の Al 側に配置した構造 (MIL101-near)、Al から離れた位置に配置した構造(MIL101-far)、偏りなく均等に配置した構造 (MIL101-even) の 3 種類を考慮し、置換位置の変化による構造の安定性を調べた。また、Al イオ ンとその他の構成要素間の結合エネルギー(Binding energy: BE)を算出し、Al イオンと構成要素間 の結合が強固な MIL101 構造を新たに提案した。さらに、FMO 計算を用い、MIL101 中の各構成 要素間の相互作用エネルギー(Interaction energy: IE)を求め、どの要素間の相互作用が MIL101 構造 の安定化に重要であるかを明らかにした。DFT 計算には、Dmol3の RPBE 汎関数と DNP 基底関数、FMO 計算には、ABINIT-MP 4.3 のマルチレイヤー法を使用し、Al は HF/6-31G(d,p)法、その他は MP2/6-31G(d,p)法により電子状態を解析した。MIL101 を合成する実験では、溶媒としてジメチル ホルムアミド(DMF)が使用されるため、DFT 計算は、真空中及び DMF 溶媒中で実行した。

## 【計算結果と考察】

#### 1. 既存の MIL101-NH<sub>2</sub>(AI)と合成不可能な MIL101(AI)の電子状態の比較

現在、MIL101 を合成する際に使用されている金属イオンは Cr や Fe であり、BDC に NH<sub>2</sub>を置換した MIL101-NH<sub>2</sub>では Cr や Fe に加え、Al でも合成報告がある。NH<sub>2</sub>の置換の有無により、Al では合成の可否に影響が出ており、まず、この原因を明らかにするために、MIL101(Al)とMIL101-NH<sub>2</sub>(Al)の構造と電子状態を解析し、NH<sub>2</sub>の置換の影響を明らかにした。

Figure 1 に、DMF 溶媒中で最適化した MIL101 の構造を示し、これらの TE、及び BE を Table 1 に示す。MIL101-NH<sub>2</sub>(Al)に関しては、MIL101-NH<sub>2</sub>-far(Al)の構造が他の構造よりも 1 kcal/mol 以上 安定になる。Figure 1 に示すどの構造も Al を中心に 6 個の酸素原子で八面体構造を形成し、安定 な MOF を形成する。また、NH<sub>2</sub> 置換の有無により BE がどのように変化しているか確認すると、 Table 1 より、最大で約 70 kcal/mol 増加していることが分かる。NH<sub>2</sub> 置換が MIL101 構造中のどの 構成要素間の相互作用に影響を与えるかを明らかにするため、FMO 計算により各構成要素間の IE を計算した。その結果、NH<sub>2</sub> 置換により、Al と有機配位子間の引力の IE が 74~102 kcal/mol 大き くなり、その結果、Al と他の構成要素間の BE が大きくなることが明らかになった。

### 2. 新規の BDC を用いた MIL101 の構造と電子状態

本研究では、新たに 8 種類の有機配位子を使用した MIL101 の構造と電子状態を解析した。Table 1 より、BDC に NH<sub>2</sub> 基置換を導入した MIL101 が、BE が最も増加していることが分かる。さらに、 NH<sub>2</sub> 基の置換数を 2、4 個と増加した MIL101 では、BE がそれぞれ、121、158 kcal/mol 増加して いる。つまり、NH<sub>2</sub> 基の置換数を増やすことにより、より強固な MIL101 構造が実現できると考 えられる。この原因を明らかにするため、FMO 計算を実行すると、AI と有機配位子間の引力の IE が、NH<sub>2</sub>基置換を 1 個増やすことにより、47~69 kcal/mol 大きくなり、NH<sub>2</sub>基を増やす程、AI と有機配位子間の相互作用が強まり、MIL101 構造が安定化することが明らかになった。DFT 及 び FMO 計算の結果の詳細は、当日のポスターで発表する。



Figure 1 Structures of MIL101(Al) and its derivatives optimized in DMF by DFT calculations

Table 1 TEs and BEs (kcal/mol) for MIL101(Al) and its derivatives evaluated in DM
---

	TE	BE	$\Delta BE$		TE	BE	$\Delta BE$
MIL101	-2940159.7	1340.6	0.0	MIL101-CN-even	-3287618.1	1269.1	-71.6
MIL101-NH <sub>2</sub> -even	-3148747.2	1405.9	65.2	MIL101-CN-far	-3287621.8	1257.9	-82.7
MIL101-NH <sub>2</sub> -far	-3148748.4	1410.3	69.6	MIL101-CN-near	-3287616.1	1279.0	-61.7
MIL101-NH2-near	-3148746.2	1401.1	60.5	MIL101-CH <sub>3</sub> -even	-3088240.8	1373.0	32.4
MIL101-OH-even	-3223534.7	1346.1	5.5	MIL101-CH <sub>3</sub> -far	-3088244.6	1366.6	26.0
MIL101-OH-far	-3223531.3	1358.6	18.0	MIL101-CH3-near	-3088237.9	1375.1	34.5
MIL101-OH-near	-3223526.7	1347.5	6.9	MIL101-COH-even	-3366878.4	1331.9	-8.7
MIL101-NO2-even	-3710521.2	1210.7	-129.9	MIL101-COH-far	-3366830.7	1342.5	1.9
MIL101-NO <sub>2</sub> -far	-3710527.4	1204.3	-136.4	MIL101-COH-near	-3366944.5	1331.6	-9.1
MIL101-NO2-near	-3710516.4	1227.2	-113.4	MIL101-2NH <sub>2</sub>	-3357319.3	1461.9	121.2
MIL101-2OH	-3506892.5	1361.8	21.1	MIL101-4NH <sub>2</sub>	-3774380.2	1498.7	158.0

【参考文献】[1] For example, Jeong Yong, et al., Chem. Soc. Rev. 38, 1450-1459 (2009).