

多孔性配位高分子細孔内におけるメタクリル酸メチル非等方的挙動の計算化学的解析

(名大院情報科学*, CREST-JST**) ○高柳 昌芳^{*,**}, 長岡 正隆^{*,**}

Computational analysis of anisotropic behavior of methyl methacrylate in porous coordination polymers

(Graduate School of Information Science, Nagoya University*, CREST-JST**)

○Masayoshi Takayanagi^{*,**}, Masataka Nagaoka^{*,**}

【背景】 多孔性配位高分子 (PCP) あるいは有機金属錯体 (MOF) は金属イオンと有機配位子により構築され、多種多様なイオン—配位子の組み合わせにより細孔形状、サイズ、表面特性を制御可能であり、ホスト—ゲスト相互作用によるゲスト分子吸蔵、分離、検知、触媒活性などの機能を発現可能である。有用な応用として、PCP 細孔をビニル高分子のラジカル重合反応の場として利用する報告がされている[1]。PCP 細孔内で重合された高分子は、溶液中やバルク状態での一般的な条件で重合された高分子とは異なる立体規則性を示す。メタクリル酸メチル (MMA) 単量体から合成されるポリメタクリル酸メチル (PMMA) の立体規則性は、バルク重合ではメソ体の比が 22% であるのに対し、一次元細孔を有する $[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2\text{TED}]_n$ (BDC はテレフタル酸、TED はトリエチレンジアミン) 細孔内で重合することで 28% に変化する[2]。さらに、PCP の BDC 配位子を他の配位子に変更する (BDC ベンゼン環の水素原子を他の原子や置換基で置き換えることに対応) ことで、メソ体の比を 50% 以上に大きく変化させることが可能である[3]。この立体規則性の変化は、狭い PCP 細孔内ではポリマー側鎖が同じ側に存在することで断面積が狭くなるメソ体の方が安定になるためと推測されているものの、BDC を異なる配位子に変更することによる立体規則性変化の機構を原子レベルから説明することは未だできていない。そこで我々は、 $[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2\text{TED}]_n$ PCP 細孔内における PMMA ラジカル重合反応過程を原子レベルから理解することを目的として、細孔内における MMA 単量体の挙動を分子シミュレーション技法により解析した。

【計算手順】 MD 計算は AMBER 12 pmemd ソルバにより実行した。 $[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2\text{TED}]_n$ の力場および原子電荷は文献 4 のものを用いた。MMA の力場は汎用力場 GAFF を元に二面角回転障壁を量子化学計算結果にフィットして決定し (詳細は後述)、原子電荷は B3LYP/6-311G(d,p) レベルの CHelpG 法により決定した。 $12 \times 3 \times 3$ の $[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2\text{TED}]_n$ 格子内に MMA 292 分子をランダムに配置し初期構造を準備した (図 1)。まず MMA 分布を平衡化するために、 $[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2\text{TED}]_n$ の構造を拘束しつつ NVT (体積、温度) 一定条件での MD 計算を温度 1500 K で 1 ns 実行した。次に拘束を解除した上で 343 K での平衡化の後、解析に用いる NVT 一定 MD 計算を温度 343 K で 300 ns 実行した。さらに対照計算として MMA 液体についても温度 343 K、圧力 1 atm の条件で MD 計算を行った。

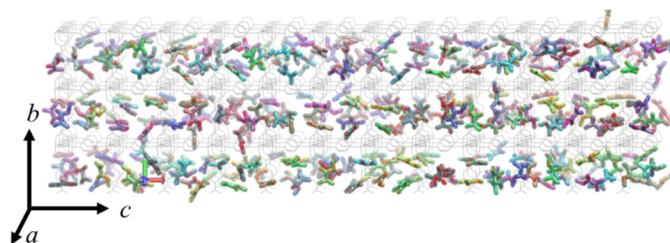


図 1. MMA を含む $[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2\text{TED}]_n$ の MD 計算モデル。

【結果】 MMA 単量体の2つの配座 *s-trans* および *s-cis* は、メソおよびラセモへのラジカル重合反応障壁が異なるとする DFT 計算による報告があり[5]、配座比を正しく再現することは生成される PMMA の立体規則性を理解する上で重要である。そこで両配座のエネルギーおよび配座間障壁を CCSD(T)/aug-cc-pvtz//B3LYP/6-311G(d,p) により算出した(図2)。最安定配座は *s-trans* であり、*s-cis* はそれよりも 0.28 kcal/mol 不安定であり、回転障壁は 5.04 kcal/mol であった。この結果は過去の DFT 計算により報告されている値[5]と極めてよく一致している。この配座間エネルギーおよび回転障壁を再現するよう、MMA の力場パラメータを決定し MD 計算に用いた。

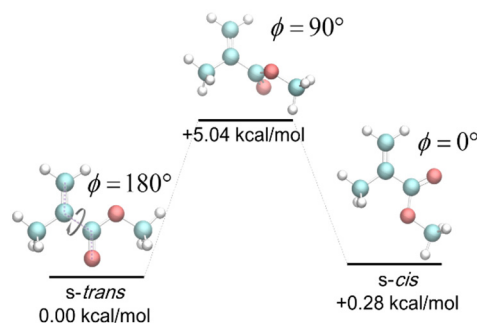


図2. CCSD(T)/aug-cc-pvtz//B3LYP/6-311G(d,p)により算出した MMA の配座エネルギーと回転障壁。

[Zn₂(BDC)₂TED]_n 細孔内で MMA は2分子が平行に並ぶ傾向を示し(図3)、一次元細孔の方向(*c*軸方向)に素早く拡散する。その一方、細孔に垂直な方向(*a*, *b*軸方向)に対しては、一次元細孔間の狭い隙間を通過する必要があるため MMA が拡散可能であるか否かは自明ではなかったが、MD 計算により通過可能であることを確認した。300 ns の MD 計算から算出された拡散係数は、*c*軸方向が $5.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ に対し、*a*, *b*軸方向の平均値は $2.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ であった。NMR 測定により得られている[Zn₂(BDC)₂TED]_n 細孔内ベンゼンの拡散係数は、細孔方向に $1 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ および細孔と垂直方向に $3 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ であり[6]、ベンゼンの方が MMA よりもサイズが大きいことを考慮すると、これら MMA の拡散係数は妥当であると結論できる。細孔内での MMA 拡散係数は MMA 液体中で算出された拡散係数 $3.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ よりも小さくなっており、PCP 細孔表面と MMA の間のホスト-ゲスト間相互作用による拡散速度の低下が示された。

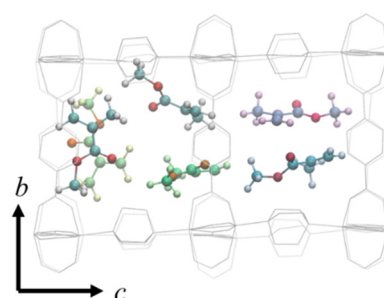


図3. [Zn₂(BDC)₂TED]_n 細孔内の典型的なスナップショット。MMA 2分子が平行に並ぶ。

s-trans の配座比は MMA 溶液では 62.3% であるのに対し、[Zn₂(BDC)₂TED]_n 細孔内では 59.7% であった。この *s-trans* 配座の減少(*s-cis* 配座の増加)は、ホスト-ゲスト間の静電相互作用に由来すると推測できる。*s-trans* および *s-cis* 配座の双極子モーメントは 1.77 D, 1.86 D であり、*s-cis* 配座の方が分極は大きい。つまり、金属カチオンと負電荷を有する有機配位子の組み合わせで構築されている PCP 細孔内は、強く分極した環境となっているため、*s-cis* 配座がより安定化されたと考えられる。また *s-cis* - *s-trans* 配座間遷移の時定数として 212 ps が得られた。

これらの PCP 細孔内 MMA 挙動の情報は、現在進行中の PMMA ラジカル重合反応の解析において必要となる MD 計算時間の見積もりを行う上で有用なものとなる。また、BDC 置換による BDC ベンゼン環平衡二面角の変化に由来する MMA 挙動変化に関しても報告を行う。

【参考文献】 [1] Uemura, T.; Yanai, N.; Kitagawa, S., *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1228–1236. [2] Uemura, T.; Ono, Y.; Kitagawa, K.; Kitagawa, S., *Macromolecules* **2008**, 41, 87–94. [3] Uemura, T.; Ono, Y.; Hijikata, Y.; Kitagawa, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4917–4924. [4] Grosch, J. S.; Paesani, F., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4207–4215. [5] Değirmenci, I.; Aviyente, V.; Van Speybroeck, V.; Waroquier, M., *Macromolecules* **2009**, 42, 3033–3041. [6] Wehring, M.; Amirjalayer, S.; Schmid, R.; Stallmach, F., *diffusion-fundamentals.org* **2011**, 16, 1–2.