

金属錯体多面体の集積による多孔性分子結晶の創成

Synthesis of porous molecular crystals assembled from metal-organic polyhedra

京都大学 工学研究科 合成・生物化学専攻 古川修平研究室 徳田駿

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、ロジウム二核パドルウィール錯体、ルテニウム二核パドルウィール錯体、または銅二核パドルウィール錯体を基本骨格に有する八面体型金属錯体多面体(metal-organic polyhedra; MOPs)の新規合成および構造解析、また分子間相互作用の解析を行った。

具体的には、本研究で合成した八面体型 MOPs の分子結晶の構造に基づき、量子化学計算ツール「Q-Chem」を用いて、MOPs 分子間にはたらく相互作用の定量的評価、およびそのメカニズムごとのエネルギー的内訳を解析した。本研究では特に分子間の接触面積とその時のファンデルワールス力の大きさに注目しており、解析の結果、分子間で 150 Å² 以上の接触面積を有する場合にはファンデルワールス力が炭素-炭素単結合よりも強力になることが明らかになった(発表論文を参照)。以上の結果は配位結合や共有結合を利用して合成されてきた多孔性フレームワーク材料が、非常に弱いとされている分子間力を用いても合成できることを示しており、従来の多孔性材料化学の常識を一新する結果を与えている。

また、同様に「Q-Chem」を用いて密度汎関数法(DFT)計算を行うことで、本研究で合成した MOP 結晶の湿度に対する色の変化の要因を明らかにした。ロジウム配位サイトに対する水分子の配位前後のモデル構造を生成、DFT 計算によって構造最適化させた後、時間依存 DFT (TD-DFT) 計算を行うことで紫外可視吸収スペクトルのシミュレーションを行ったところ、実際の測定結果と良好な一致を得た。これは本材料の可逆的な色調変化が、水分子の金属サイトへの可逆的な配位によって生じていることを強く支持している。

発表論文(謝辞あり)

“Three-dimensional van der Waals Open Frameworks”

S. Tokuda and S. Furukawa

ChemRxiv **2023**. doi: 10.26434/chemrxiv-2023-j7m58

発表論文(謝辞なし)