

多孔質金属錯体内における分子拡散の分子動力学シミュレーション
Molecular Dynamics Simulation of Molecular Diffusion in Metal-Organic Frameworks

東京大学大学院 工学系研究科 応用化学専攻 細野 暢彦

研究成果概要

多孔質金属錯体(Metal-Organic Framework: MOF)は、ナノサイズの細孔を無数に有する結晶性化合物であり、その細孔にはガス分子のような小分子から、分子量 400 万を超える極めて長い高分子までもが取り込まれることがこれまでの研究からわかっている¹。特に、長い紐状の形を持つ高分子鎖は、本来の絡み合った構造を解きながら末端より MOF の細孔へと浸入することが、これまでの実験や分子動力学シミュレーション(MD)により明らかにされている²。最近我々は、この高分子浸入の速度や細孔内拡散経路が、高分子鎖の化学構造および部分官能基によっても大きく異なり、結果として MOF への吸着量にも違いが現れることを実験的に見出した^{3,4}。本研究では、京都大学科学研究所スーパーコンピュータシステムを利用して、本高分子拡散プロセスの全原子 MD を行うことにより、本現象の分子論的な描像を得ることでそのメカニズムの全貌解明に迫った。シミュレーションにおいては大規模並列計算に特化した LAMMPS ソフトウェアを選択し、計算環境を整備した。

単結晶構造データをもとに作成した MOF、およびポリエチレングリコール(PEG)の主鎖上中央にベンゼン環を有するオルト置換体またはパラ置換体各 15 分子をそれぞれ十分な構造緩和計算したのちに、MOF の(001)面にゲスト分子群を接触配置することで初期構造を得た。これらの構造に対し 393 K で 100 ns の MD 計算を実行することで、MOF のナノ細孔に対する PEG 誘導体の浸入拡散挙動を追跡した(Figure 1)。ベンゼン環の置換位置によるコンフォメーションの違いが、ナノ細孔への浸入および拡散挙動に優位な差を与えることが明らかとなった。

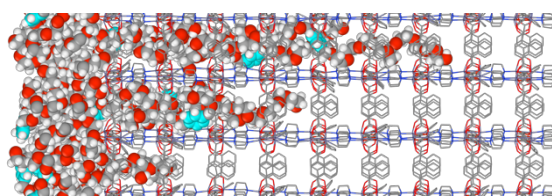


Figure 1. A snapshot of the MD simulation.

初期構造を得た。これらの構造に対し 393 K で 100 ns の MD 計算を実行することで、MOF のナノ細孔に対する PEG 誘導体の浸入拡散挙動を追跡した(Figure 1)。ベンゼン環の置換位置によるコンフォメーションの違いが、ナノ細孔への浸入および拡散挙動に優位な差を与えることが明らかとなった。

参考文献

1. N. Oe, N. Hosono, T. Uemura, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 12576-12586.
2. T. Uemura, G. Washino, S. Kitagawa, H. Takahashi, A. Yoshida, K. Takeyasu, M. Takayanagi, M. Nagaoka, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 21504-21514.
3. N. Mizutani, N. Hosono, B. Le Ouay, T. Kitao, R. Matsuura, T. Kubo, T. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 3701-3705.
4. T. Sawayama, Y. Wang, T. Watanabe, M. Takayanagi, T. Yamamoto, N. Hosono, T. Uemura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 11830-11834.