

分子動力学シミュレーションによるカルバゾールデンドリマー 分子集合過程の解明

¹理研AICS, ²東洋大理工, ³首都大院理工

○河東田道夫¹, 田代基慶², 今村穰³

Molecular dynamics simulation study of self-organization process of carbazole dendrimers

○Michio Katouda¹, Motomichi Tashiro², Yutaka Imamura³

¹RIKEN Advanced Institute for Computational Science, Japan

²Department of Applied Chemistry, Toyo Univ., Japan

³Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan Univ., Japan

【Abstract】 The crystalline self-assembled π -conjugated dendrimer framework composed of a triazine (TAZ) core and third-generation carbazole (Cz) dendrons by Yamamoto et al. This third-generation triazine (G3TAZ) dendrimer forms different self-assembled structures and/or morphology depending on the concentration of dendrimers and the difference of mixture ratios of good (chloroform) and poor (acetonitrile) solvents. In this study, we have performed the molecular dynamics simulation study to investigate the self-organization structures depending on the concentration of dendrimers and mixture ratios of solvents. The results of radial distribution functions (RDFs) indicate that different self-assembled structures are formed depending on the difference of the mixture ratio of chloroform and acetonitrile solvents. When the ratio of chloroform is higher than acetonitrile, the RDF indicates that the self-assembled structure of G3TAZ is crystal-like structure. The RDF when the ratio of acetonitrile is higher than chloroform indicates that the more amorphous-like structure is formed.

【序】 デンドリマーは、中心分子コアと側鎖分子と末端分子の3つの部位から構成される規則的構造を持つ高分子である。最近、筑波大学の山本らによりトリアジン (TAZ) コアと第3世代カルバゾール (Cz) デンドロンを結晶性の高い自己組織化 π 共役デンドリマー集合体の作成が報告された[1]。この第3世代カルバゾールデンドリマー (G3TAZ) は溶質のデンドリマーの濃度と良溶媒 (クロロホルム) と貧溶媒 (アセトニトリル) の混合比の違いにより異なる自己組織化構造ならびにモルフォロジーが形成された。本研究では、溶媒・溶質の条件の違いに伴い形成された異なる自己組織化構造をより詳細に検討するために、古典分子動力学シミュレーションを行った。

【方法】 G3TAZ 結晶の粉末 X 線構造解析で得られた格子定数を元に、G3TAZ 分子を $3 \times 3 \times 4 = 36$ 個配置し、packmol [2] プログラムを用いてクロロホルム溶媒とアセトニトリル溶媒を充填した初期構造モデルを構築した。(1) クロロホルム純溶媒モデルでは 3000 個のクロロホルム分子を、(2) クロロホルム/アセトニトリル混合比 (3:1) 溶媒モデルでは、2250 個のクロロホルム分子と 750 個のアセトニトリルを、(3) クロロホルム/アセトニトリル混合比 (1:1) 溶媒モデル (2) では、1500 個のクロロホルム分子と 1500 個のアセトニトリルをそれぞれ充填した。作成した構造モデルに対して、G3TAZ 分子を固定してエネルギー極小化と温度 300 K 一定条件で 10 ps の平衡化シミュレーションを行った後、G3TAZ 分子の固定を解除して温度 300 K 一定条件で 10 ps の初期シミュレーションを行った。その後、温度 300 K 圧力 1 気圧の条件で 100 ns の平衡状態

のシミュレーションを行った。単位セルには周期境界上を課し、長距離クーロン相互作用の計算には Particle Mesh Ewald 法を用いた。分子力場には GAFF を使い、部分電荷は AM1-BCC 法により決定して用いた。平衡状態の 90-100 ns の構造トラジェクトリーに対して、G3TAZ の動径分布関数を求め、分子集合体のネットワーク構造の特徴を解析した。全てのシミュレーションと結果の解析には Gromacs 5.1.2 [3]を用いた。

【結果・考察】 温度 300 K、圧力 1 気圧の条件で 100 ns の平衡状態の分子動力学シミュレーションを行ったところ、100 ns 程度でエネルギー・構造ともに十分に平衡化した状態が得られた。そこで、平衡状態の 90-100 ns の構造トラジェクトリーに対して G3TAZ の動径分布関数を求め、分子集合体のネットワーク構造の解析を行った結果 (Fig. 1)、(1)クロロホルム純溶媒モデルでは溶解した状態の分布となり、クロロホルムの分子数がアセトニトリルより多いモデル(2)およびクロロホルムとアセトニトリルの分子数が同数のモデル(3)では結晶性の高い状態の分布となった。一方で、アセトニトリルの分子数がクロロホルムより多いモデル(4)ではアモルファス性が高い分布となった。

これらの解析結果は、G3TAZ の濃度が高くアセトニトリルの混合比が少ない状況で分子集合が起こる場合には、結晶性の高い分子集合体構造となり、G3TAZ の濃度が低くアセトニトリルの混合比が多い状況で分子集合が起こる場合には、結晶性の低いアモルファス状態の分子集合体構造となる事実と良く対応している。

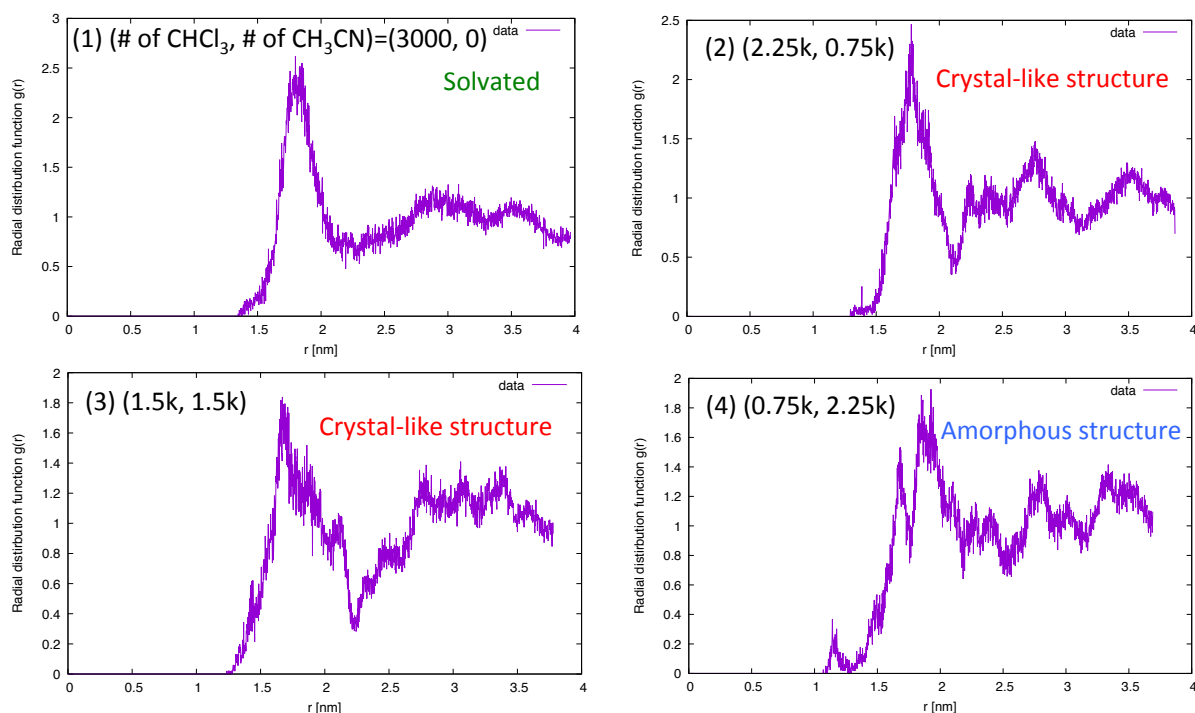


Fig. 1. Radial distribution functions (RDFs) of G3TAZ aggregate in chloroform-acetonitrile solvent in equilibrium state after 90-100 ns molecular dynamics simulation.

発表当日には、G3TAZ の濃度およびクロロホルムとアセトニトリルの混合比を変えた条件での、分子集合初期過程の分子動力学シミュレーションの結果も報告する。

【参考文献】

- [1] 中嶋, 榎田, アルブレヒト, アルブレヒト, 山本, 西堀, 山本, 第65回高分子討論会, 2Pf006 (2016).
- [2] PACKMOL, <http://www.ime.unicamp.br/~martinez/packmol/home.shtml>.
- [3] Gromacs 5.1.2, <http://www.gromacs.org/>