

1P100

デンドリマーの幾何学的構造に対する溶媒効果の理論的研究

(大阪大院・基礎工) ○古川信一、吉原司、青山直樹、太田克、岸亮平、高橋英明、中野雅由、水垣共雄、森浩亮、海老谷幸喜、金田清臣

【緒言】

デンドリマー[1]は、構造制御が可能な分子として大変注目されており、触媒や薬物送達媒体などへの応用が期待されている。しかし、そのデンドリマーの機能的な特性の構造依存性に関して不明瞭な点が多い。本研究では、有機溶媒中のデンドリマーの挙動を解析するために、分子動力学 (Molecular Dynamics; MD) 法を用いて真空中および溶媒中のデンドリマーの構造のダイナミクスをシミュレートし、溶媒がデンドリマーの幾何学構造に与える影響を分子レベルで解析した。

【デンドリマーのモデル】

デンドリマーに世代数 (G) が 1 ~ 4 の poly(propylene imine) dendrimer (PPI) を、溶媒にメタノールを選択した。それぞれの分子のポテンシャル (u) に Lennard-Jones (LJ) とクーロン相互作用からなる関数 (式 1) を採用し、そのパラメータに溶液構造の再現に適した OPLS United-Atom [2-4] モデルを適用した。

$$u_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1)$$

ここで、 r_{ij} は相互作用点 i - j 間距離を、 ϵ と σ は LJ のサイズとエネルギーパラメータを、 z は電荷を、 e は電気素量を、 ϵ_0 は真空の誘電率を表している。なお、デンドリマーは分子構造の変形 (結合・結合角・二面角の運動) を考慮したフレキシブルモデルであるが、メタノールは計算量を削減できる最安定構造の剛体モデルである。

鎖状原子団 (ユニット) が規則的に結合している複雑な構造をもったデンドリマーを効率よく MD 法でシミュレートするために、配置バイアスモンテカルロ (Configurational-Bias Monte Carlo; CBMC) 法[5]を用いて、PPI デンドリマーの初期構造を得た。この CBMC 法は、高分子を分子構成要素単位で成長させて、効率よく存在確率が高い分子構造を得る手法である。本研究では、分子内非結合相互作用のボルツマン因子を基にした確率密度 (q) を用いて、分子の中心からユニットごとに成長させた。

$$q_k = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta U_i}{kT}\right)}{\sum_{j=1}^i \exp\left(-\frac{\Delta U_j}{kT}\right)} \quad (2)$$

ここで、 q は確率密度を、 ΔU はユニットの非

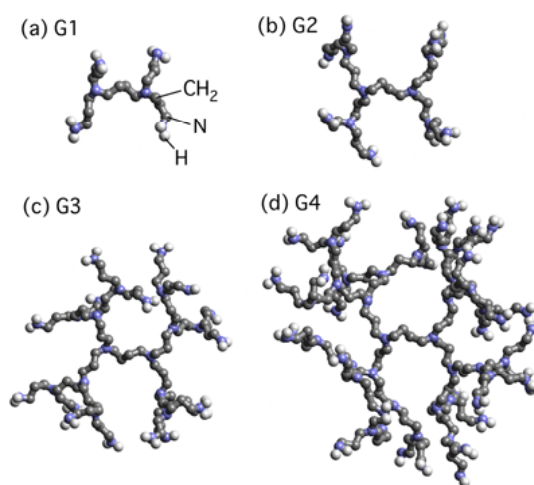


図 1 G1~G4 の PPI デンドリマーの初期構造

結合ポテンシャルエネルギーを、 l は一つのユニットを成長させる時の試行数を表している。図1はCBMCシミュレーションで得られたPPI dendrimerの初期構造を表している。この図より、世代数が大きくなると、外側のユニットが立体的に配置していることが解る。

【MDシミュレーション手法】

NVTアンサンブルMD法[5-6]を用いて、真空中および溶媒中のPPI dendrimerの挙動を再現した。その際、系を設定温度(300 K)で保つためにNose-Hoover法[5-6]を採用し、1 MDステップの時間幅を1.0 fsとしてシミュレーションを行った。なお、溶媒中のシミュレーションでは、メタノール溶媒中(24.7 kmol/m³)にdendrimerが無限希釈状態であると仮定し、シミュレーションセル内に1個のdendrimerと1023個のメタノール分子を配置した。

【結果と考察】

図2は、メタノール溶媒中のG3-PPI dendrimerのスナップショットを表している。この図より、dendrimer内の空隙に侵入しているメタノール分子を観察した。

溶媒分子の有無がdendrimerのサイズに与える影響を解析するために、MDシミュレーションで得られた平衡状態における平均二乗回転半径(R_g^2)を計算した。

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_i - R_{cm})^2 \quad (3)$$

ここで、 N はdendrimerを構成する原子数を、 r_i は原子位置を、 R_{cm} はdendrimerの質量重心を表している。dendrimerの世代が大きくなると、真空中および溶媒中における R_g が大きくなった。また、同じ世代で比較すると真空中よりも溶媒中の R_g が大きく、世代が大きくなると真空中と溶媒中の R_g の差が大きくなった。これは、dendrimerの世代が大きくなるとdendrimer内の空隙が増加し、dendrimerの外側だけでなく内部にもメタノール分子が溶媒和するためであると考えられる。

【参考文献】

- [1] Frechet, J.M.J. and D.A. Tomalia, Dendrimers and Other Dendritic Polymers, J. Wiley & Sons, New York, U.S.A. (2001)
- [2] Weiner, S.J., P.A. Kollman, D.A. Case, U.C. Singh, C. Ghio, G. Alagona, S. Profeta, Jr. and P. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 7865-784 (1984)
- [3] Jorgensen, W.L., *J. Phys. Chem.*, **90**, 1276-1284 (1986)
- [4] Jorgensen W.L. and J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1657-1666 (1988)
- [5] Frenkel, D. and B. Smit, Understanding Molecular Simulation: From Algorithm to Applications, Academic Press, San Diego, U.S.A. (2002)
- [6] Allen, M.P. and D.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford, U.K. (1987)

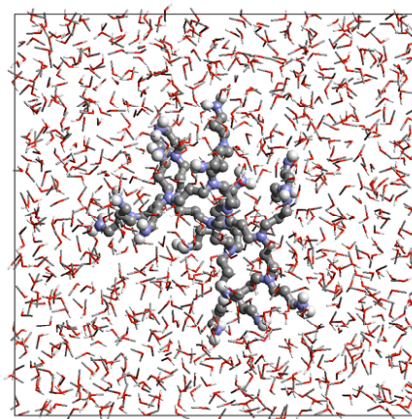


図2 メタノール溶媒中のG3-PPI dendrimerのスナップショット

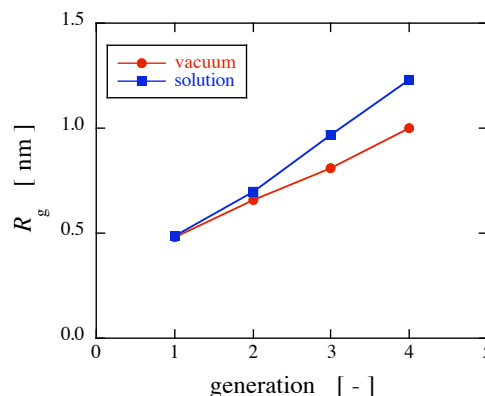


図3 真空中と溶媒中におけるPPI dendrimerの回転半径(R_g)