

## 4P076

# アルキル化 poly(propylene imine)デンドリマー分子の溶媒和構造に関する分子動力的研究

(阪大院基礎工) ○吉原司、青山直樹、瀧谷篤司、太田克、岸亮平、古川信一、高橋英明、中野雅由、水垣共雄、金田清臣

### 【緒言】

デンドリマー[1]は規則的に分岐した立体構造をもつ樹状高分子であり、触媒担体、薬物送達媒体、光学材料などとして近年注目を集めている。これらの応用分野への実用化に向けて、溶媒中におけるデンドリマーの特性に関する研究が行われている。なかでも計算化学による解析は、分子レベルの詳細な情報を得られるが、簡単なモデル系[2-3]や限られたデンドリマー/溶媒系[4-5]に対して行われている。本研究では、触媒担体として用いられる末端をアルキル化した poly(propylene imine)(PPI)デンドリマー分子 (図 1) に着目し、分子内運動をすべて考慮する大規模な分子動力学シミュレーションを行った。触媒分子はアルキル鎖に担持されるため、触媒反応の効率を左右するであろう溶媒中におけるアルキル鎖の構造を種々の鎖長について解析した。

### 【シミュレーション手法】

Monte Carlo(MC)法を用いて世代数 3 の PPI デンドリマー( $n=0$ )と、その末端に鎖長の異なるアルキル鎖(炭素数  $n=3, 7, 11$ )を付加した分子構造を決定し、その構造を分子動力学(MD)シミュレーションの初期構造とした。温度を 300 K とし、カノニカルアンサンブル MD 法を用いて、真空及び溶媒中におけるデンドリマーのダイナミクスをシミュレートした。なお、溶媒中のシミュレーションでは、24.7 kmol/L のメタノールにデンドリマーが無制限希釈状態 (セル中に 1 個のデンドリマー分子と 4095 個のメタノール分子を配置)とした。

### 【結果と考察】

図 2 は、デンドリマー分子( $n=7$ )の MC シミュレーションで得られた初期構造のスナップショットである。図 2 より、アルキル鎖が立体的に広がっていることが分かる。

デンドリマーのサイズを定量的に評価する

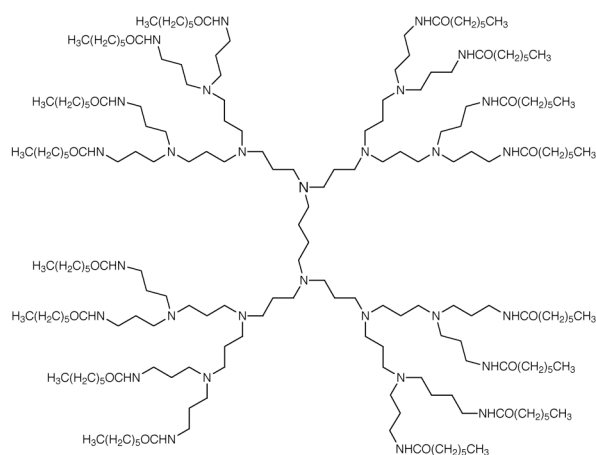


図 1 末端をアルキル化した PPI デンドリマー (世代数 3、炭素数  $n=7$ )

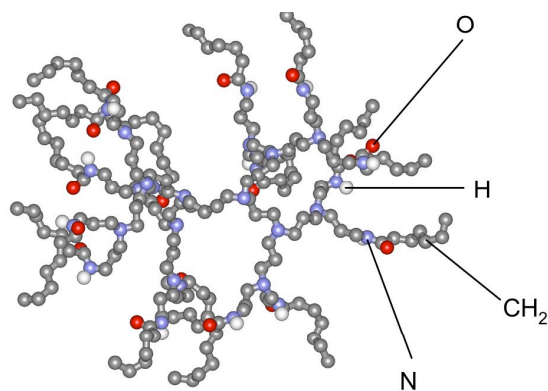


図 2 デンドリマー( $n=7$ )の初期構造

ため、MD シミュレーション結果を基に、真空及び溶媒中における dendrimer の回転半径 ( $R_g$ ) を計算した (図 3)。

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

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 の質量中心の位置を表している。図 3 の横軸はアルキル鎖の長さ(炭素数  $n$ )を、縦軸は  $R_g$  を表している。アルキル鎖が長くなると  $R_g$  は大きくなり、真空中より溶媒中の  $R_g$  は常に大きくなった。これは、dendrimer の内部に溶媒分子が入り込み、溶媒和によりサイズが増大したためである。

dendrimer 内部の溶媒和構造に対するアルキル鎖長の影響を解析するため、dendrimer 中心 (0 世代目の中心) からのアルキル鎖構成原子とメタノール分子の局所密度分布を計算した (図 4)。なお、図中の縦の点線は各 dendrimer の  $R_g$  を示す。 $n = 3$  (図 4a) と比べ、 $n = 7$  の場合 (図 4b) では、かなり多くのアルキル鎖が dendrimer 中心部に入り込んでいることが分かる。さらに鎖長の長い  $n = 11$  (図 4c) の場合では、アルキル鎖が dendrimer 内部で均一に分布していることが分かった。以上より、アルキル鎖に付加した触媒を表面に露出させずに dendrimer 内部に閉じ込めてしまうアルキル鎖長 ( $n = 7$ ) の存在が分かった。

#### 【参考文献】

- [1] J. M. J. Frechet and D. A. Tomalia, "Dendrimers and Other Dendritic Polymers" J. Wiley & Sons, New York, U.S.A. (2001)
- [2] E. G. Timoshenko *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **117**, 9050 (2002)
- [3] A. A. Gurtovenko *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **124**, 094904 (2006)
- [4] P. K. Maiti *et al.*, *Macromolecules*, **38**, 979 (2005)
- [5] H. Lee *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **110**, 4014 (2006)

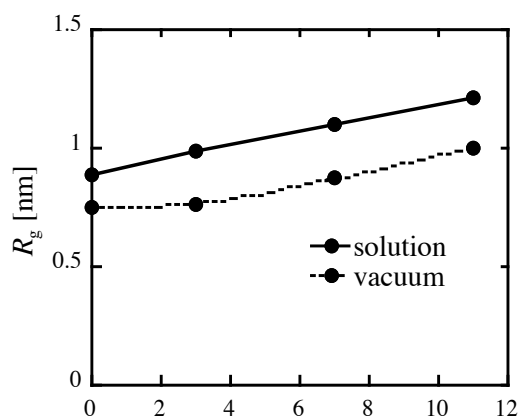


図 3 真空及び溶媒中における  $R_g$  に対する  $n$  の影響

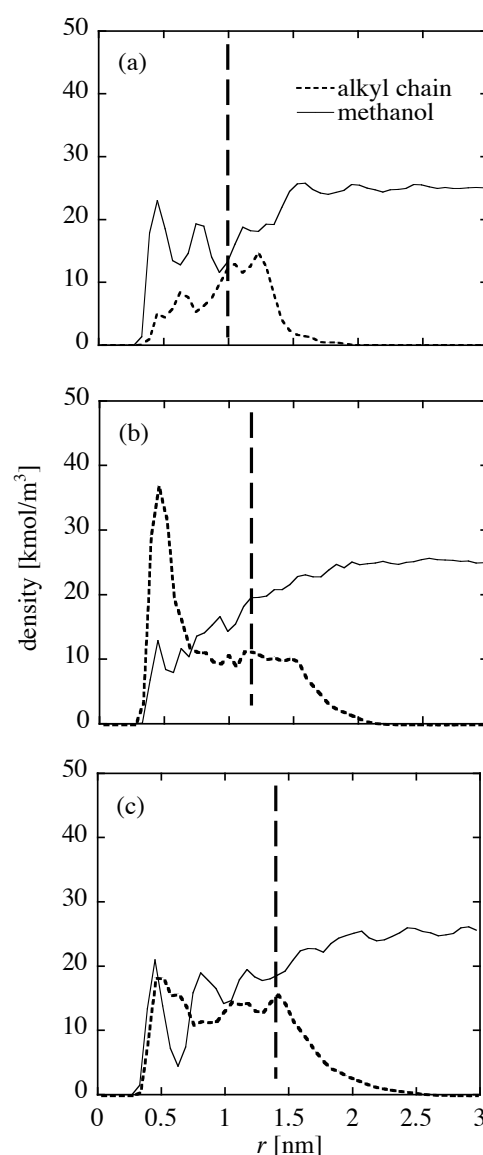


図 4 アルキル鎖構成原子とメタノール分子の局所密度分布 : (a)  $n = 3$ , (b)  $n = 7$ , (c)  $n = 11$