

## 4P077

### 分子シミュレーションによるフェニルアセチレン dendrimer の分子内ダイナミクスの解析

(阪大院基礎工) ○瀧谷篤司、吉原司、太田克、岸亮平、古川信一、高橋英明、中野雅由

【緒言】 dendrimer<sup>[1]</sup> は規則正しく分岐した樹木状高分子の総称であり、コア、分岐、末端官能基といった構成要素から成り、分子サイズや構成要素の形状の精密制御が可能な機能性材料である。そのため、分子センサーやドラッグデリバリーシステム、触媒担体などへの応用が期待されており、盛んに研究が行われている。なかでもフェニルアセチレン dendrimer<sup>[2]</sup> は、分子の外縁部で吸収した光エネルギーを中心のコア部分へと移動させる機能を有する。図1は、コアにペリレンをもち、中心部へ向かうにつれて枝が長くなるエクステンド型のフェニルアセチレン dendrimer の構造を表している。この dendrimer における光エネルギー移動のメカニズムとして、外縁部では光エネルギーを吸収し高励起状態となり、中心部へ向かうにつれて低励起状態へと階段状に落ちていき、コア部分で発光するといった機構が考えられている。これまでの dendrimer の光エネルギー移動に関する理論的研究は、dendrimer 分子の最安定構造におけるものが多い。しかし、実際は分子内運動による構造変化に起因する電子状態の変化が光エネルギー移動に影響をもたらすと考えられる。そこで本研究では、原子・分子レベルの情報が得られる分子動力学 (Molecular Dynamics; MD) シミュレーションを用いて、フェニルアセチレン dendrimer の分子内ダイナミクスが捕集した光エネルギーの移動に与える影響を解析することを目的としている。この MD シミュレーションでは、分子間及び原子間相互作用を表すポテンシャルパラメータを決定する必要があるため、まず初めにエネルギー移動に対する影響が大きいと考えられるジフェニルアセチレンユニット分子内のねじれ角とポテンシャルエネルギーの関係を量子化学計算により求めた。

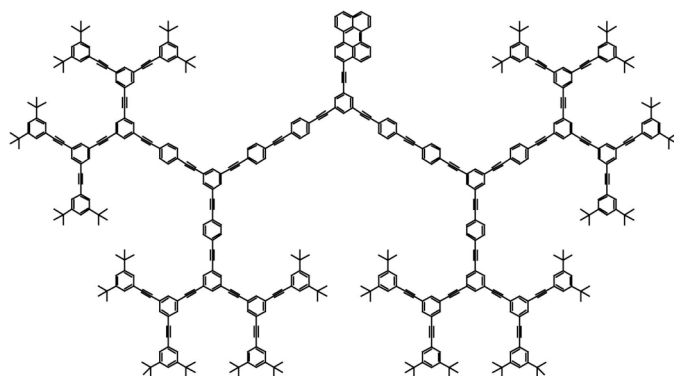


図1 コアにペリレンをもつエクステンド型フェニルアセチレン dendrimer の構造

【計算手法】 ジフェニルアセチレンの構造最適化を、基底関数系に 6-31+G(d,p)を用いた Møller-Plesset の二次摂動 (MP2) 法により行った。その結果、2つのフェニル基が同一平面状に配置しているプレーン型構造が得られた。このプレーン構造を基に、図2に示す4つの炭素原子 (8-7-2-3) からなる二面角を変化させ、2つのフェニル基のねじれ構造のエネルギーを、MP2/6-31+G(d,p)により求めた。なお、二面角以外の結合角や結合長を全て安定構造で固定し、計算プログラムには Gaussian03 を用いた。

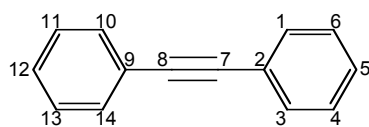


図2 ジフェニルアセチレン

【結果と考察】図3は、計算によって得られたジフェニルアセチレンの二面角に対するエネルギー障壁を示している。二面角が $90^\circ$ （ツイスト型）のとき、エネルギーが最大（ $0.54 \text{ kcal/mol}$ ）となった。この二面角のエネルギー障壁について、実験では約 $0.58 \text{ kcal/mol}$ <sup>[3]</sup>と報告されているので、量子計算で精度よく再現できていることを確認した。次にエネルギー移動のしやすさを評価するために、プレーン型とツイスト型のジフェニルアセチレンのHOMOを描いた（図4）。プレーン型のHOMOは分子全体に広がっているが、ツイスト型のHOMOは一方のフェニル基には広がっておらず、 $\pi$ 共役が切れていることが分かる。つまり、フェニル基にねじれが生じているとき、エネルギー移動が起こりにくくなると考えられる。次に、以上の結果をふまえて決定した相互作用パラメータを用いて、フェニルアセチレン dendrimer のMDシミュレーションを行い、フェニル基のねじれに着目して分子内ダイナミクスを解析する予定である。

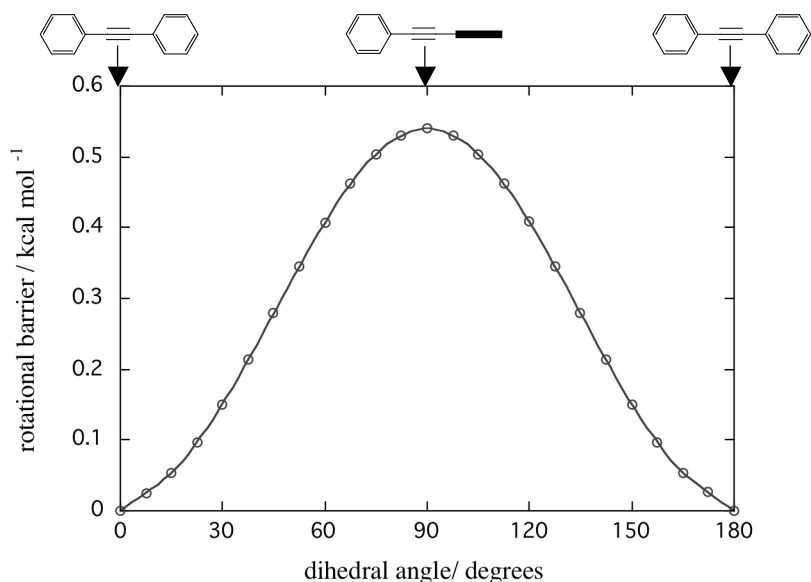


図3 ジフェニルアセチレンの二面角に対するエネルギー障壁

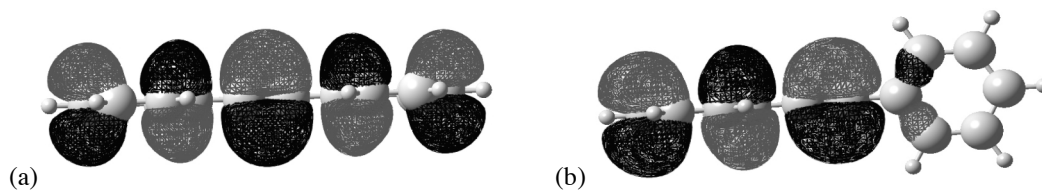


図4 ジフェニルアセチレンのHOMO (a)プレーン型、(b)ツイスト型

#### 【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] Chelladurai Devadoss, P. Bharathi, and Jeffrey S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9635 (1996)
- [3] Katsuhiko Okuyama, Takihumi Hasegawa, Mitsuo Ito, and Naohiko Mikami, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1711 (1984)