

演 題	エチレングリコールの分子内ポテンシャルと溶液構造	
発 表 者 (所 属)	内藤研二・中島孝憲・林治尚・山名一成・中野英彦 (姫路工大・工)	
連 絡 先	〒671-2201 姫路市書写 2167 姫路工業大学工学部応用化学科	
キ ー ワ ー ド	Molecular simulation, SHAKE, alcohol	
開 発 意 図 適 用 分 野 期 待 効 果 特 徴 な ど	エチレングリコールの分子内ポテンシャルの及ぼす影響を調べ、現実的なシミュレーションに適するポテンシャルパラメーターを作成することを目指す。	
環 境	適 応 機 種 名	Fortran77 搭載機種
	O S 名	UNIX, Turbo Linux
	ソ ー ス 言 語	Fortran77
	周 辺 機 器	
流 通 形 態 (右 の い ず れ か に を つ け て く だ さ い)	・日本コンピュータ化学会の無償利用 ソフトとする ・独自に頒布する ・ソフトハウス、出版社等から市販 ・ソフトの頒布は行なわない ・その他	具 体 的 方 法
	・未定	

はじめに

水やアルコールなどの特性は、それらの分子間の水素結合によって、決定される。しかし、そうした液体の静的および動的な性質に対する水素結合の影響は、十分には理解されていない。そして、それを調べるための実験に基づく研究は、むしろ間接的な方法である。これに対して、コンピューターシミュレーションは水素結合について直接、微視的情報を供給し、水素結合と分子の運動との関係を調べることを可能にする。この研究で、調べたエチレングリコールは、アルコールの中でも、弱い極性基（メチレンまたはメチル基）と極性基（ヒドロキシル基）の比率が最も低いので、この系に対しても、水素結合性の相互作用による著しい影響が予想される。これまでに、エチレングリコールについて、いくつかのポテンシャルが提案されてきた。ここでは、それらのポテンシャルを使った分子動力学（molecular dynamics, MD）法を行い、それから得られる結果を確認し直し、純粋なエチレングリコールと水中のエチレングリコールについて検討していく。

概要

エチレングリコール分子は、化学式が $\text{H} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{H}$ であり、3つのねじれの内部自由度を持っていて、少なくとも 27 個の異なった配座異性体がある。しかし、莫大な実験に基づく測定と気相中での理論的な計算にもかかわらず、その平衡の立体配座については、依然としてはっきりしない部分がある。そして、鎖状分子であるエチレングリコールの二面角の分布を分析するために、異なった異性体について、トランス配座は $120^\circ < \tau < 240^\circ$ 、ゴーシュ配座は $0^\circ < \tau < 120^\circ$ (g^+)、 $240^\circ < \tau < 360^\circ$ (g^-) という定義を使う (林らによる HTN モデルでは、少し異なる)。これらの回転異性体のいくつかは、回転対称に基づいてお互いに関係づけられる。その結果、10 個の非等量の回転異性体だけが存在する。たとえば、6つのゴーシュ、すなわち、 $g^-G^-g^-$ (二重に縮重したもの)、 tG^-g^- (四重)、 $g^+G^-g^-$ (四重)、 tG^-t (二重)、 g^+G^-t (四重)、 $g^+G^-g^+$ (二重) そして4つのトランス、すなわち、 g^-Tg^- (二重に縮重したもの)、 tTg^- (四重)、 g^+Tg^- (二重)、 tTt であり、ここでゴーシュ (G^\pm) とトランス (T) の配座異性体は中央にある C - C 結合に関して称される。それぞれの配座異性体はこのようにして、その3つの骨格のねじれから成る角度によって同定される。また、エチレングリコールは分子内に2つのヒドロキシル基を持つので、ゴーシュの回転異性体のいくつかで、分子内水素結合は形成されるかもしれないが、トランスの回転異性体に関しては、この可能性はない。1 個の分子内水素結合が、 $g^+G^-g^-$ と g^+G^-t の回転異性体で形成され、2 個の分子内水素結合が、 $g^+G^-g^+$ の回転異性体で形成される。また以前の L.Saiz らによるシミュレーション結果は次のようなものであった。分子内の構造は各ポテンシャルによって、結果に差が見られるが、いずれも実験データと全く違っているわけではない。分子間の構造についてはそのような違いはない。このことから、分子間構造のデータだけでは、分子内と分子間の水素結合間に競合があるかどうか推定できない。したがって、分子内水素結合が存在すること、または存在しないことは、凝縮相の全体的な分子間の様相に大きく影響しないと考えられる。また、動特性について得られた結果は個別のモデルの分子間構造の類似にもかかわらず、動的な性質 (自己拡散係数) に対してかなり異なった結果を示す。

以上のシミュレーション結果の報告を参考にし、本研究では、純粋なエチレングリコールについて、複数のポテンシャル (文献 1,2,3) を用いて再計算し、結果を確認する。水中におけるエチレングリコールについても、いくつかのポテンシャルを使い検討する。これにより、より適した分子内ポテンシャルを提唱する。シミュレーションは、NVE アンサンブルで行った。エチレングリコールの分子モデルは6点系の鎖状分子とし、内部回転の自由度だけを与え、結合角と結合距離は SHAKE により拘束する。水は TIP4P ポテンシャルモデルを使う。

参考文献

- 1 Hayashi, H, Ph.D Thesis, (1994).
- 2 L.Saiz, J.A.Padro, and E.Guardia, J.Chem.Phys.114,3187(2001).
- 3 W.L.Jorgensen, J.Phys.Chem.90,1276(1986).
- 4 G.Widmalm and R.W.Pastor, J.Chem.Soc.,Faraday Trans.88,1747(1992).