

演 題	PCM法を用いた水溶性有機分子の水溶液中におけるコンホメーション安定性に関する研究	
発表者 (所属)	○鈴木陽二, 松永武志, 吉田 弘, 松浦博厚 (広島大学大学院理学研究科)	
連絡先	〒739-8526 東広島市鏡山 1-3-1 広島大学大学院理学研究科 TEL 0824-24-7101 FAX 0824-24-0727 e-mail: yoshida@molda.org	
キーワード	密度汎関数法, PCM法, 溶媒効果, コンホメーション解析	
開発意図 適用分野 期待効果 特徴など	水溶性高分子であるポリオキシエチレン化合物について, 水溶液中でのコンホメーション挙動を明らかにするために, 分極連続体モデル (PCM) を用いた密度汎関数法による計算を行い, 実測の振動スペクトルの解析を行った。	
環 境	適応機種名	
	O S 名	
	ソース言語	
	周辺機器	
流通形態 (右のいずれかに○をつけてください)	<ul style="list-style-type: none"> ・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 	<p style="text-align: center;">具 体 的 方 法</p>
	<ul style="list-style-type: none"> ・未定 	

1. はじめに

水溶性高分子であるポリオキシエチレン鎖の水溶液中におけるコンホメーション挙動は, その機能を明らかにするうえでも化学のさまざまな分野において長年にわたり関心をもたれてきた。このポリオキシエチレン鎖を構成するもっとも基本的な単位となる化合物は, 1,2-ジメトキシエタン ($C_1E_1C_1$)であり, そのコンホメーションは, 周囲の環境により大きく変化することが知られている¹⁾。また, ポリオキシエチレン鎖をもつ非イオン界面活性剤のモデルとして, 2-ブトキシエタノール (C_4E_1)は理論計算による取り扱いが容易な大きさであると同時に, 水溶液中において相分離を起こすなど興味深い物性をもつ。本研究では, 水環境下におけるこれらの水溶性有機分子の構造安定化メカニズムを明らかにすることを目的として, 分極連続体モデル(PCM)を用いた密度汎関数法 (DFT)による計算を行い, これまでに得られてきた水溶液中でのこれらの化合物の振動スペクトルの実測結果と比較した。

2. 計算

計算は, MOLDAをユーザーインターフェースとしてGaussian98によりおこなった。構造最適化は, 水

溶液中で存在することが知られている図1に示される5種のコンホマー (TTT, TGT, TTG, TGG', TGG) について, TomasiのPCM法²⁾に基づきB3LYP/6-311+G**レベルで行った。

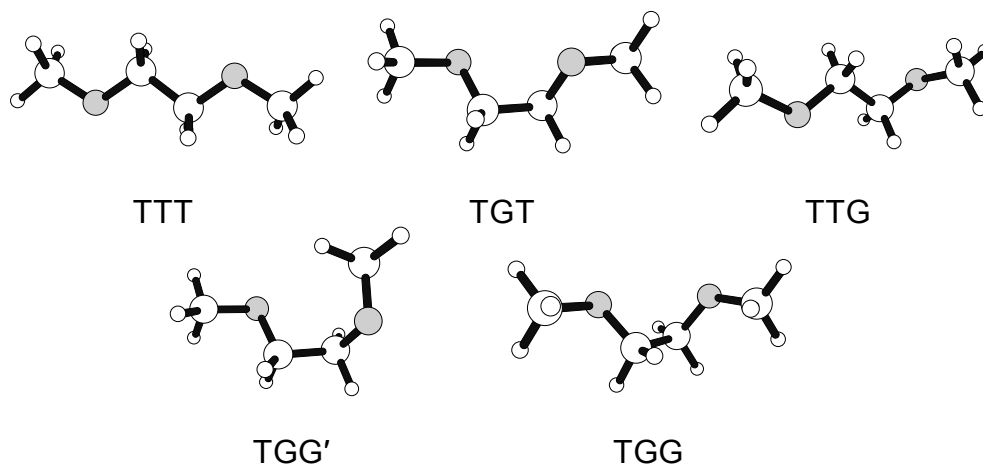


図1. 水溶液中に存在するC₁E₁C₁の5種のコンホマー

3. 結果と考察

表1に, C₁E₁C₁の気相状態ならびに水環境下における配座エネルギー, 表面積ならびに双極子モーメントの計算結果を示す。気相状態ではTTT形が最安定である様子がわかる。次に安定なのはTGG'形であるが, このコンホマーが安定化の原因は, 分子内 1,5-CH \cdots O 相互作用であることが知られている³⁾。PCM法によるC₁E₁C₁の計算結果から, 水溶液中ではTGT形が最も安定化され, 次に, TGG形であることがわかる。この結果は, ラマンスペクトルの実測結果と非常によく一致している。TGG形では, 双極子モーメントが他のコンホマーにくらべてかなり大きい。このことが, TGG形の水溶液中における安定化の原因となっていると考えられる。また, TGT形はTGG'形とくらべて, それほど大きな双極子モーメントをもたないが, TGG'形よりも表面積が大きくなり, 水との接触面積が大きくなっている。このことが, TGT形の水構造への適合性に加え, 水溶液中における安定化につながるものと考えられる。C₄E₁については当日報告する。

表1. 各コンホマーのエネルギー・双極子モーメント・表面積の計算結果

Conformer	$E_{\text{gas phase}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_{\text{aqueous solution}} / \text{kJ mol}^{-1}$	Dipole moment / Debye	Surface area / \AA^2
TTT	0.0	0.0	0.0	156.96
TGT	2.1	-4.6	1.5	156.80
TGG'	2.9	2.6	1.7	152.49
TTG	6.7	3.3	1.8	155.60
TGG	8.8	-1.3	2.7	155.59

1) H. Yoshida, K. Takikawa, I. Kaneko and H. Matsuura, *J. Mol. Struct.*, **311**, 205 (1994).

2) M. Cossi, V. Barone, R. Cammi and J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.*, **255**, 327 (1996).

3) H. Yoshida, I. Kaneko, H. Matsuura, Y. Ogawa and M. Tasumi, *Chem. Phys. Lett.*, **196**, 601 (1992).