

天然ゴムの配座探索と構造解析

○秋山 和輝¹、内田 希、河原 成元¹長岡技術科学大学(〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

【緒言】

パラゴムの樹から得られる天然ゴムは弾性や耐摩耗性に優れ、飛行機やトラック、バスのタイヤに使用されている。天然ゴムを模倣した高分子の合成が盛んになったが最新の精密重合技術をもってしても天然ゴムと同じ物性を示す合成ゴムを作ることは困難であり、その原因の一つに「なぜ天然ゴムは優れているか」という根本的問題を解決できていないことが挙げられる。天然ゴムの重合における開始反応と停止反応は不明であり、幾何異性の規制機構についてもほとんど解明されていない。分子量が巨大な天然ゴムの末端基や分岐点の構造を調べることは最先端の分析機器を用いても非常に困難である。そこで本学（長岡技術科学大学）の河原らは、天然ポリイソプレンの末端基とそれに続くイソプレン単位の配列構造及びイソプレン単位以外の異種構造を解析することから天然ゴムの生合成機構を明らかにした。

本研究では天然ゴムの中でも大部分を占めるイソプレン単位に着目し、分子軌道法と分子力学法により天然ゴムの配座探索と構造解析を行う。

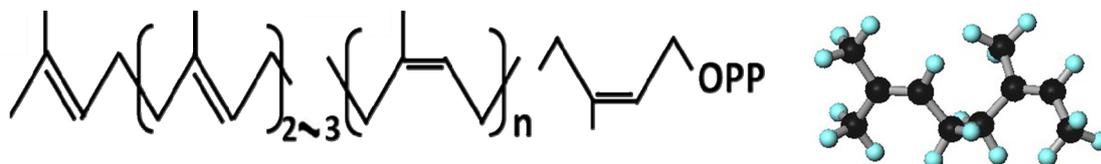
【方法】

本研究は半経験的分子軌道法と分子力学法を用いて行われた。半経験的分子軌道法においてはハミルトニアン AM1、分子力学法には CONFLEX 法を使用した。CONFLEX 法の力場パラメータには MMFF94 を用いた。

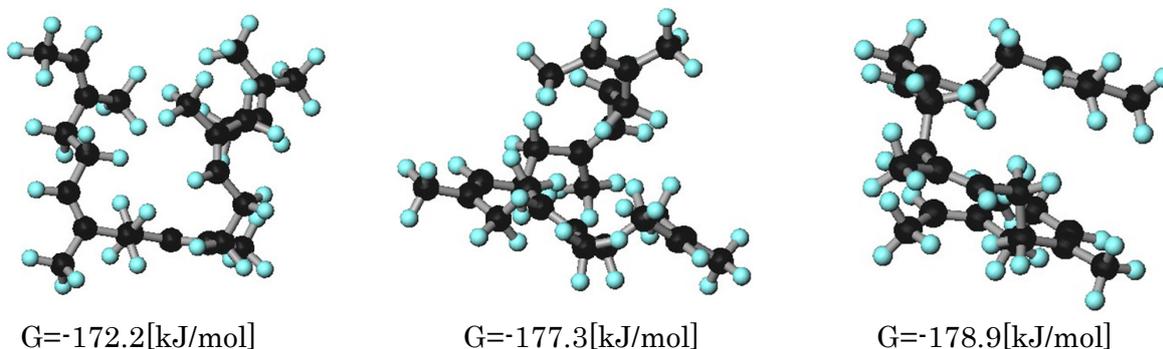
全てのモデルにおいて、MOPAC2012 により構造最適化後振動計算を実行し、ギブズ自由エネルギー G を求めた。 ΔG の算出には以下の熱力学の基本式を用いた。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

計算モデルは下図のような天然ゴムの構造のうち、イソプレン鎖部分を対象とした。



【結果】



cis-1,4-イソプレン×5 の各配座パターン

cis-1,4-イソプレン単位が3つ以上で、実に1000以上の配座パターンが得られた。それらの配座パターンや自由エネルギーの値から考察し、天然ゴムの構造解析の第一歩に繋げた。