

自己組織化に基づくカテナン・ロタキサン 概念設計とその動力学特性

大阪大学工学部応用理工学学科機械工学科目機械システム工学コース
(大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻先導的融合工学講座)
マイクロダイナミクスグループ
酒井弘一

研究の背景と目的

ここ数年で頻りに耳にするようになったナノテクノロジーとは、「原子・分子、ナノスケールで構造と機能を制御できる物質・材料・デバイスおよびプロセス・システムの科学」と定義することができる。

こうした、物質の根源と考えられるナノスケールの領域に踏み込むには大きく分けて「トップダウン」と「ボトムアップ」という2つの手法が存在する。これらの手法のうち、大量生産を可能にする「ボトムアップ」手法として注目されているのが自己組織化(self-organization)である。自己組織化とは「ある外的条件の下で、ナノ物質が持つ本来の性質だけに従って自発的に秩序ある構造を形成する現象」である。

本研究では自己組織化を行う分子としてカテナン(catenane)、ロタキサン(rotaxane)に注目し、これらの分子の動力学特性を解析することを目的とする。

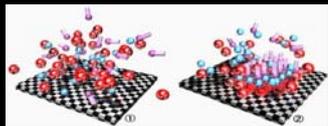


Fig.1 Self-organization
(<http://www.nanoelectronics.jp/>)

解析モデル

本研究では、特に酸化還元反応による化学エネルギー変化による分子スイッチング機能に着目し、対象分子を単純化して分子モデリングを行った。これは、実際の分子モデルを作成した際、使用した解析ソフトにおける対象分子の結合パラメータ不足等により、計算の実行に到らなかったためである。モデリングにおいては対象分子を全て炭化水素基で置き換え、分子スイッチング機能発現の大きな要因と考えられるシクロファンと双安定点における部分電荷配置に着目し、電荷配置を調整することにより、Fig.5のようなモデルを作成した。

シクロファン組織についてはベンゼン環組織を-CH₂-で置換したもの、-CH₂-CH₂-で置換したものの2種類を考えた。そして、カテナン・ロタキサン両分子について真空中と水分子溶液中のモデルを考え、計8通りの分子モデルを作成した。

部分電荷配置については、電荷カテナンのクラウンエーテルに関しては、実際の分子のVEGA-OnlineによるGasteiger-Marsili電荷分布をもとに電荷配置を与えた。ロタキサンは鎖状組織については、Grabuledaらの9,4PF₆のRESPチャージを参考に双安定点の電荷分布を与え、その減少分は周りの炭素原子に与えた。これにより、カテナン分子モデルの双安定点はわずかに正電荷を帯び、ロタキサン分子モデルについては負電荷を帯びることになった。

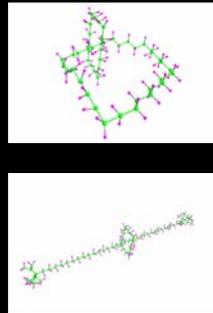


Fig.5 Model of catenane (up) and rotaxane (bottom)

解析結果

合計8通りの分子モデルについての、分子動力学法による解析を行った。Fig.8にエネルギー極小化計算の一例を示す。全体を通して、水溶液中モデルのほうが真空中モデルのものよりもエネルギー的に安定を示していた。しかし、本計算前にエネルギーが発散してしまうようなモデルはなく、NPT平衡過程ではある程度の振動を行いながらも、平均値付近に落ち着いていた。

双安定点の一方に正電荷を与えるMD計算では、真空中モデルは非常に激しく乱雑な運動を行い、S(Small)-ロタキサンについては途中で発散してしまっ。真空中モデルでは分子数が少なく、運動エネルギーの交換が起こりにくいため、エネルギーの局所的な偏りが生じやすいことが原因の一つと考えられる。水溶液中モデルに関しては、エネルギー的には比較的安定しており、運動も滑らかであることが確認できた。また、電荷分布を急激に変更することでエネルギー的不安定性が予想されたが、本計算中のエネルギーは概ね一定値付近に収まる結果となった。

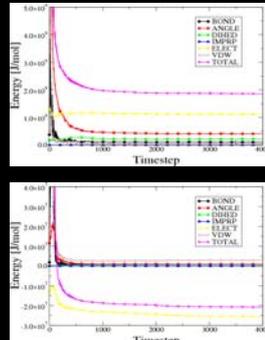


Fig.8 Energy minimization of L-catenane in vacuum (up) and in water (bottom)

分子スイッチング運動については、水溶液中のL(Large)-ロタキサンモデルにおいてのみ確認された(Fig.8)。このモデルにおいてはt=60 ps付近で既にシクロファン部がピフェノール相当部へと移動し終わった。そして、それ以降シクロファン部はその位置へ留まり続けた。他のモデルに関しては、若干の振動運動は見られたものの、他方の安定点への移動を完了したモデルはなく、双安定点の中央付近に留まる例が多かった(Fig.9)。また、カテナン、ロタキサンともわずかではあるがS-モデルよりもL-モデルのほうが相対運動が活発に行われていることを確認できた。

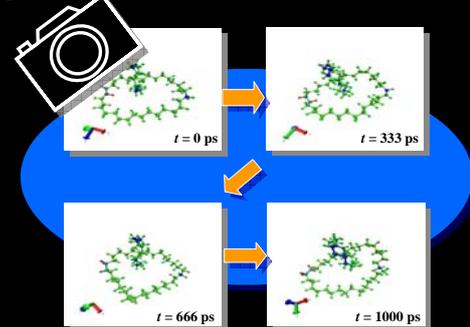


Fig.9 Snapshot of L-catenane in water box (0 ~ 1000ps)

スイッチングに対する考察

シミュレーションにおいて、L-ロタキサンモデル以外のスイッチング運動を確認できなかった理由として、Fig.10のような原因が挙げられる。スイッチング運動は、部分電荷の偏りにより発生するためまずこの電荷配置が適切でないという結果は得られないであろう。カテナンのクラウンエーテル部の双安定点における電荷を詳しく調査する必要がある。

スイッチング運動はシクロファンが酸素原子相当部を交互に通って行われるのだが、この部位の負電荷により、シクロファン部が小さいと静電ポテンシャルの影響が大きく、ポテンシャル障壁を越えられなかった可能性がある。3つ目の原因として、ベンゼン環同士のπ-π結合を考慮しなかったことが挙げられる。シクロファンはより強いπ結合を求めて、双安定点間を移動するため、この点を考慮してモデリングを行えばスイッチング運動を起こすモデルは増えていたのではないかと予想される。

モデル化における問題点

- 部分電荷の配置
- シクロファン組織の大きさ
- ベンゼン環のπ-π結合

Fig.10 Problems for modeling

Catenane

カテナンとは2つの分子が鎖や知恵の輪のように組み合った分子群の総称で、1960年にH.Wassermanらによって合成された。4つの陽イオンを持つシクロファンと、2つの双安定点を持つクラウンエーテルから成る。

Fig.2 Catenane-model

Rotaxane

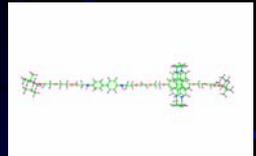
ロタキサンとは、大きなストッパーを両端に持つ鎖状組織に貫通された環状の化合物である。このストッパーは環状組織がダンボール状の組織から抜け落ちるのを防ぐ。



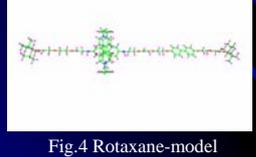
Fig.3 Rotaxane-model
(<http://www1.accsnet.ne.jp/~kentaro/youki/youki.html>)

分子スイッチング機構

本研究の対象となるカテナン・ロタキサンは、両分子とも環状組織としてシクロファン化合物を持っており、この環に存在する4つの置換ベンゼン環はそれぞれ正の電荷を持っている。このため、シクロファン部全体としては4+の電荷を持つことになる。



本研究のモデル化対象となるカテナンのもう一方の環状組織には、テトラチオフルバレン(TTF)と、1,5-ジオキシナフタレン(1,5-DNP)という双安定点の役割を果たす2つの官能基が存在する。自然状態ではシクロファン組織はTTF部に存在するが、溶液環境を酸性にすると、TTFが酸化対象となり正に帯電し、これとシクロファン組織の静電反発力により、シクロファンは1,5-DNP部に移動する。



ロタキサンも鎖状組織にベンジジン部と4'ピフェノール部という2つの双安定点を持ち、シクロファンは普段はベンジジン部に存在する確率が高い。しかし、カテナンの場合と同様に溶液を酸性にすることによってこの部位のベンゼン環が酸化され、静電反発力によりシクロファンはもう一方の安定点であるピフェノール部へと移動することになる。

このような運動により、カテナン・ロタキサンは2つの安定状態を持つことになる。分子スイッチとしての機能を発現するためのこれらの運動は溶液のpH変化だけでなく、電子的、光化学的外的刺激によっても選択的に作用させることができる。これらの事実により、外部から制御可能な分子スイッチが構築され、ナノレベルでの分子マシンの作成が可能となると考えられている。

分子動力学法

本研究では、汎用解析ソフトNAMD2.61bとその可視化ソフトVMD1.84b6を組み合わせて、分子動力学法(Molecular Dynamics: MD)によって、分子モデルの解析を行った。MD法とは、N多体系の状態の時間発展を、ニュートンの運動方程式の数値解を差分法により求めてシミュレーションを行う手法である。MD法において、非常に重要となる原子間ポテンシャルは次式のようになる。

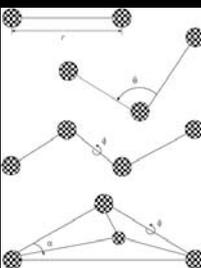


Fig.6 Internal coordinates

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} r_i(t) = F_i(t)$$

$$F_i(t) = -\nabla U_{\text{total}}(r_1(t), \dots, r_N(t))$$

$$U_{\text{bond}} = \sum_{\text{bond}} k_b (r - r_0)^2$$

$$U_{\text{angle}} = \sum_{\text{angle}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2$$

$$U_{\text{dihedral}} = \sum_{\text{dihedral}} \left[\frac{k_\phi}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] \right] \quad n_1 \neq 0$$

$$U_{\text{dihedral}} = \sum_{\text{dihedral}} \left[\frac{k_\phi}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] \right] \quad n_1 = 0$$

$$U_{\text{nonbond}} = \sum_{i < j} \left[\frac{k_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6} \right]$$

$$U_{\text{coulomb}} = \sum_{i < j} 4\epsilon_0 \left[\frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right]$$

$$U_{\text{coulomb}} = \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

計算の流れはFig.7のようになる。まず、作成した分子モデルの幾何的ゆがみを共役勾配法によるエネルギー極小化計算で取り除く。次に、0~300Kまで徐々に昇温を行い、速度リスケールングにより目的温度に近づける。このうち、定温・定圧制御を行いながら100psのNPT平衡化計算を行い、設定環境において分子構造、運動が十分に慣れたのを確認した後、本計算であるMD計算を行う。酸化作用の際の安定点への正電荷付与はこの段階で行った。

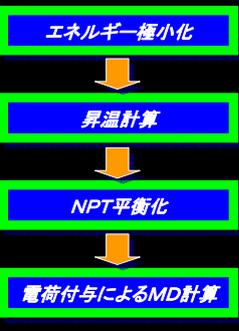
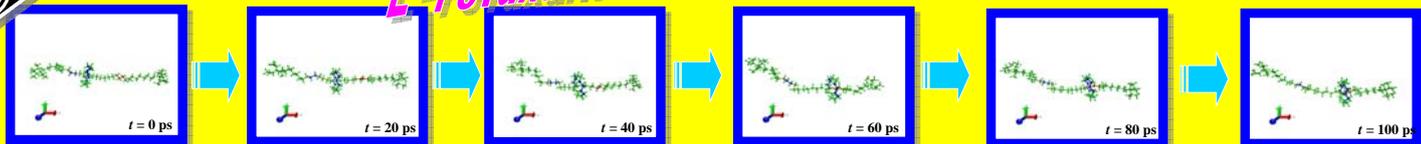


Fig.7 Flowchart of MD

L-rotaxane switching process



Copyright (C) 2006 Microdynamics Laboratory
<http://www.md.ams.eng.osaka-u.ac.jp/>