

歯車状両親媒性分子の自己組織化における理論的研究

(横浜市立大院・生命ナノ¹, 東大院・総合², 産総研³)
 増子貴子¹, 山田健太¹, 平岡秀一², 長嶋雲兵³, 立川仁典¹

Theoretical analysis of self-assembled gear-shaped amphiphile molecules

(Yokohama city univ.¹, Univ. of Tokyo², AIST Institute³)

Takako Mashiko¹, Kenta Yamada¹, Shuichi Hiraoka², Umpei Nagashima³, Masanori Tachikawa¹

【序】

親水部と疎水部をもつ両親媒性分子は、疎水部が水中で自己組織化することにより、ミセルや脂質二重層などの多様な会合体を形成することが知られている。この両親媒性分子およびその会合体の会合の駆動力もしくは会合機構の詳細を解明することは、生物組織などの働きを理解する上で必要不可欠である。

近年、平岡らは図 1 に示すヘキサフェニルベンゼンに 3 つの 3-ピリジル基を有する歯車状両親媒性分子が、水中にて一義的に六量体を形成することを見出した[1,2]。

ここで、置換基 R がメチル基の場合は会合し六量体を形成するが、他の置換基、例えば水素原子および水酸基のときは六量体を形成しない。このように、置換基 R からの異なる影響により、会合挙動が変化することが実験的に報告されている[1]。小関らは分子軌道法および分子動力学 (MD) シミュレーションにより、気相における歯車状両親媒性分子のメチル化体と水素化体の理論計算を実行した[3,4]。その結果、分子軌道計算による相互作用エネルギーの観点から、 π - π 相互作用よりも CH- π 相互作用が分子間に与える影響が強く、メチル化体の方がより会合しやすいことが分かった[3]。また、会合体の温度の影響に注目し、温度を上げていくことによりメチル化体および水素化体のどちらも内部体積が大きくなり、さらにメチル化体よりも水素化体の方がその六量体構造を低い温度で保てなくなることが MD シミュレーションの結果から理解されている[4]。これらの研究により、水素化体よりもメチル化体が会合しやすいという実験の結果を支持する結果は得られているが、具体的に会合の駆動力に影響を与えている要因に関しては十分理解されていない。

そこで本研究では、置換基 R のみの違いで両親媒性分子の会合挙動が制御できるという点に着目し、MD シミュレーションを用い、歯車状両親媒性分子による六量体への自己組織化の要因を相互作用や構造変化の観点から解析する。

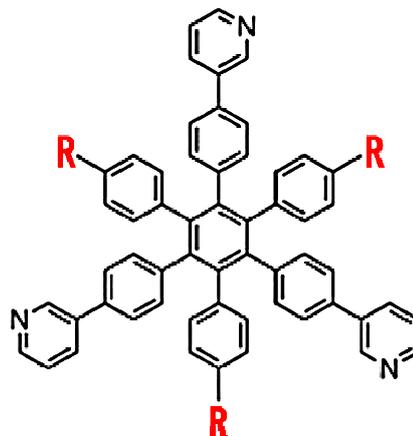


図 1 歯車状両親媒性分子の構造。置換基 R にメチル基、水素原子、水酸基がついたものをそれぞれメチル化体、水素化体、水酸基体と表記する。

【計算方法】

AMBER9 プログラム[5]を用い、力場には Generalized Amber Force Field(GAFF)、電荷は HF/6-31G(d)による静電ポテンシャルから求められた RESP 電荷を使用し、MD シミュレーションを気相において実行した。また、六量体全体の相互作用を考慮するために、そのカットオフは 30.0 Å とした。

【結果・考察】

計算対象は図 1 に示した歯車状両親媒性分子の単量体および六量体であり、本研究では置換基 R としてメチル基、水素原子、水酸基の 3 種類を用いた。

実験で得られた X 線構造解析を参照構造とし、まずは温度の揺らぎの会合体への影響を検討するため、NVT 計算を行った。そのメチル化体の六量体構造の最小化計算の結果を図 2 に示す。単量体および六量体の分子構造に関して歯車状両親媒性分子の¹H-NMRの結果より、単量体ではC₃対称、六量体ではその1つの構成分子が一種類であり、全てがC₁対称であるという示唆[2]がある。そこで、対称性を考慮しながら単量体の構造探索を行い、その構造・電荷を用いて六量体の新たな参照構造を生成し、その六量体構造からNVT計算を実行し、置換基の違いによって現れる挙動の変化を議論した。特にメチル化体のみが会合体を形成することに注目し、MDシミュレーションの結果の解析から、歯車状両親媒性分子の六量体への会合、つまり自己組織化のメカニズムを決める要因について検討を行なっている。

これらの詳細な結果に関しては当日発表を行う。

【参考文献】

[1] S. Hiraoka, K. Hirano, M. Shiro, M. Shionoya, J. Am. Chem. Soc., **130**, 14368 (2008). [2] S. Hiraoka, K. Hirano, T. Nakamura, M. Shiro, M. Shionoya, Angew. Chem., Int. Ed., **48**, 7006 (2009). [3] J. Koseki, Y. Kita, S. Hiraoka, U. Nagashima, M. Tachikawa, Theor. Chem. Acc., **130**, 1055 (2011). [4] J. Koseki, Y. Kita, S. Hiraoka, U. Nagashima, M. Tachikawa, Int. J. Quantum Chem., **10**, 1002 (2012). [5] D. A. Case, T. A. Darden, T. E. Cheatham, III, et al., AMBER9, 9th ed., University of California: San Francisco, (2006).

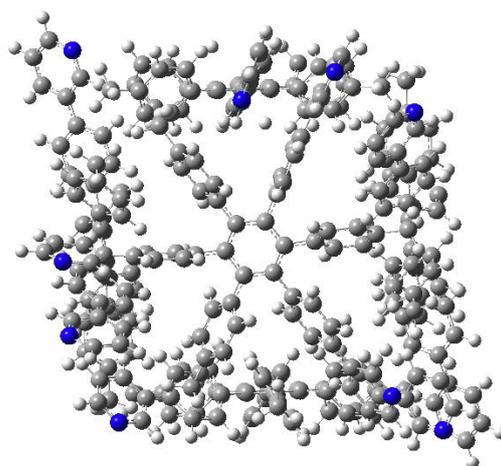


図 2 X 線構造解析の実験により得られた歯車状両親媒性分子のメチル化体の六量体構造から最小化計算した構造。灰色が炭素、白が水素、青が窒素原子である。