

4P126

溶液中における歯車状両親媒性分子の動的特性に関する理論的研究

(横浜市大院・生命ナノ, 東大院総合文化, 産総研)

○増子貴子, 平岡秀一, 長嶋雲兵, 立川仁典

Theoretical analysis of dynamic feature for self-assembled nanocube in aqueous solution

(Yokohama City Univ., The Univ. of Tokyo, AIST)

○ Takako Mashiko, Shuichi Hiraoka, Umpei Nagashima, Masanori Tachikawa

【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。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。

ヘキサフェニルベンゼン骨格に3つの3-ピリジル基を置換した歯車状両親媒性分子(図1)は、置換基 R がメチル基の **1** では 25% 含水メタノール溶媒中にて一義的に六量体箱型集合体(ナノキューブ: **1₆**)を形成するが、R に水素を導入した **2** は集合体を形成し

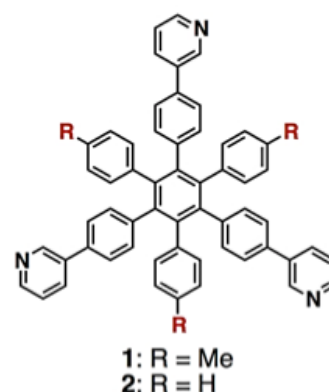


図1 歯車状両親媒性分子

ない[1,2]. 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気相中にて実行した[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、**1₆**は**2₆**に比べ安定であることが分かった[3]. また、気相での MD シミュレーションにより会合体の温度効果を調べた結果、温度を上げると**1₆**、**2₆**共に内部体積が大きくなるが、**2₆**は**1₆**よりも低温で箱形構造を維持できなくなることが明らかとなった[4]. しかしながら、溶液中におけるナノキューブの動的安定性は未だ分かっていない。そこで本研究では、MDシミュレーションを用いて、水溶媒および実験環境と同一である25%含水メタノール溶媒におけるナノキューブへの自己組織化機構に関して、溶媒分子群と歯車状両親媒性分子間の相互作用の観点から解析を行った。

【計算の詳細】

結晶構造解析および NMR 測定から明らかとなったナノキューブ **1₆**の構造特性を反映した初期構造を作成した。その周囲に SPC/E 水溶媒、また、SPC/E 水溶媒と parm99 によるメタノール溶媒からなる 25%含水メタノール溶媒環境を配置した。3-ピリジル基

とベンゼン間の二面角パラメータは HF/6-31G(d)で得られたエネルギー曲面にフイッティングしたものを用い、その他の MD 力場は Generalized Amber Force Field (GAFF)を用いた。電荷は RESP 電荷を使用し、周期境界条件のもとで AMBER9[5]により NVT 計算を実行した。

【結果】

本研究における計算対象は、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、置換基 R としてメチル基(1)、水素原子(2)を用いた。¹H NMR 測定の結果から、単量体の分子構造は C₃対称性を示すが、六量体における各構成分子は C₁対称である[2]。そこで、対称性を考慮しながら六量体の構造探索を行い、その構造・電荷を用いて新たな参照構造を生成した。得られた六量体構造から NVT 計算を実行し、置換基の違いや溶媒による挙動の変化を議論した。

水溶媒中での 1₆および 2₆における、主成分解析の最低固有値の揺らぎ(固有ベクトル)を図 2 に示す。1₆における 3-ピリジル基の三重スタッキングとメチル基の揺らぎよりも、2₆における三重スタッキングと水素原子の揺らぎの方が大きいことが分かった。これは、1₆における分子間でのメチル基間の噛み合いが 2₆における水素原子間の噛み合いよりも強いためであり、2₆では 1₆に比べて自己集合しにくいと考えられる。

現在、実験と同等な 25 %含水メタノール溶媒中での MD シミュレーションを実行中である。同様の解析を実行し、ナノキューブと溶媒分子間の相互作用の観点から、自己組織化機構の要因を検討したい。

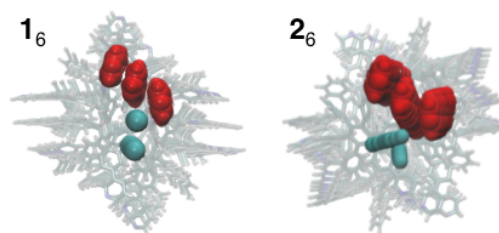


図 2 主成分解析の最低振動数の揺らぎを示す。赤で示したものが 3-ピリジル基、シアンで示したものがメチル基(水素原子)。1₆よりも 2₆の方が動的揺らぎは大きい。

【参考文献】

[1] S. Hiraoka, K. Hirano, M. Shiro, M. Shionoya, J. Am. Chem. Soc., 130, 14368 (2008). [2] S. Hiraoka, K. Harano, 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).