3P099

混合溶媒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 methanol solution

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

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

【序】 平岡らは，歯車状両親媒性分子(**1**：R=CH_3)は一義的に立方体のナノキューブ(**1**$_6$)に自己集合するが，CH_3 基を全て H 原子に置換した分子(**2**：R=H)は自己集合しないこと(Fig. 1)，また，分子 **1** は 25%含水メタノール溶媒では自己集合するが，メタノール純溶媒での分子 **1** や **2** は自己集合しないことを実験的に見出した[1, 2]. 小関らは分子軌道および分子動力学(MD)計算により，孤立ナノキューブ **1**$_6$ と **2**$_6$ の安定性を議論した[3, 4]. その結果，分子軌道計算から，分子間においてはπ-π相互作用よりも CH-π相互作用が強く，**1**$_6$ は **2**$_6$ に比べてエネルギー的に安定であることが分かった[3]. また, MD 計算により，**1**$_6$, **2**$_6$ 共に温度上昇に伴って内部体積が大きくなるが，**1**$_6$ は **2**$_6$ よりもより高温領域でもナノキューブ構造を維持できることを明らかにした[4].

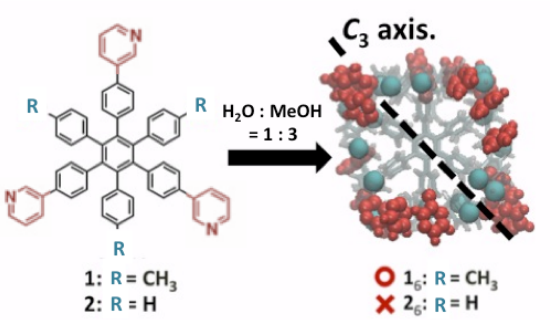

Fig. 1　メチル基をもつ歯車状両親媒性分子(**1**)のみ 25 %含水メタノール溶媒中にて C_3 対称軸を持つナノキューブ(**1**$_6$)に自己集合する．ここで，赤で示したのが 3-ピリジル基，シアンで示したのが置換基 R である．

一方我々は，水およびメタノールの純溶媒中のナノキューブの安定性を, MD 計算によりそれぞれ議論してきた[5, 6]. その結果，水溶媒中のナノキューブでは，3-ピリジル基の三重スタッキングと置換基の揺らぎが **1**$_6$ よりも **2**$_6$ の方が大きいこと[5]，メタノール溶媒中ではメタノール溶媒分子がナノキューブに溶媒和することでナノキューブ **2**$_6$ が崩壊することを報告した[6]. そこで本研究では，MD 計算を用いて，実験と同一条件である 25%含水メタノール溶媒におけるナノキューブ **1**$_6$ の安定性に関する研究を行った.

【計算の詳細】　ナノキューブ **1**$_6$ に対する MD 力場には General AMBER force field (GAFF)を，電荷は RESP 電荷を使用した．気相中で最適化した **1**$_6$ の周囲に SPC/E 水溶媒と ff99SB メタノール溶媒からなる 25%含水メタノール溶媒を配置し，溶

媒のみ構造最適化を行った．次に，周期境界条件のもとで溶媒の密度を実験値に合わせるように *NPT* 計算を行った．その後，本計算として，温度を 300 K に設定し，2 フェムト秒刻みで 1,000,000 ステップ(2 ナノ秒)の *NVT* 計算を実行した．なお計算には AMBER9[7]を用いた．

【結果】 Fig. 2 には，25%含水メタノール混合溶媒の成分である(a)水分子の O 原子と置換基 R(CH_3基)の C 原子との動径分布関数(RDF)，および(b)メタノール分子の O 原子と CH_3 基の C 原子との RDF を示した．ここで Me1 と Me2 はナノキューブの C_3 対称軸に対して垂直な面に位置する CH_3 基であり，Me3 は C_3 対称軸上に位置する CH_3 基である(Fig. 1). Fig. 2(a)および(b)の第一ピークを比較すると，**1**$_6$ の CH_3 基にはメタノール溶媒よりもむしろ水溶媒が集まっていることが示唆される．一方，Fig. 2(c)[5] および(d)[6]には，溶媒が水およびメタノールの純溶媒である場合の RDF を示す．混合溶媒中のメタノール溶媒に関する RDF(Fig. 2(b))は純溶媒の RDF(Fig. 2(d))と概形が類似している．一方で水溶媒においては，純溶媒の RDF(Fig. 2(c))よりも混合溶媒の RDF(Fig. 2(a))の方が，第一ピークのピーク強度が大きくなった．これは，混合溶媒になると，メタノール分子の影響で、相対的に CH_3 基と水分子間の CH…O 相互作用が強まったものと考えられる．当日は、3-ピリジル基と溶媒分子間の RDF、溶媒分子間の RDF、および溶媒分布の詳細を報告する．

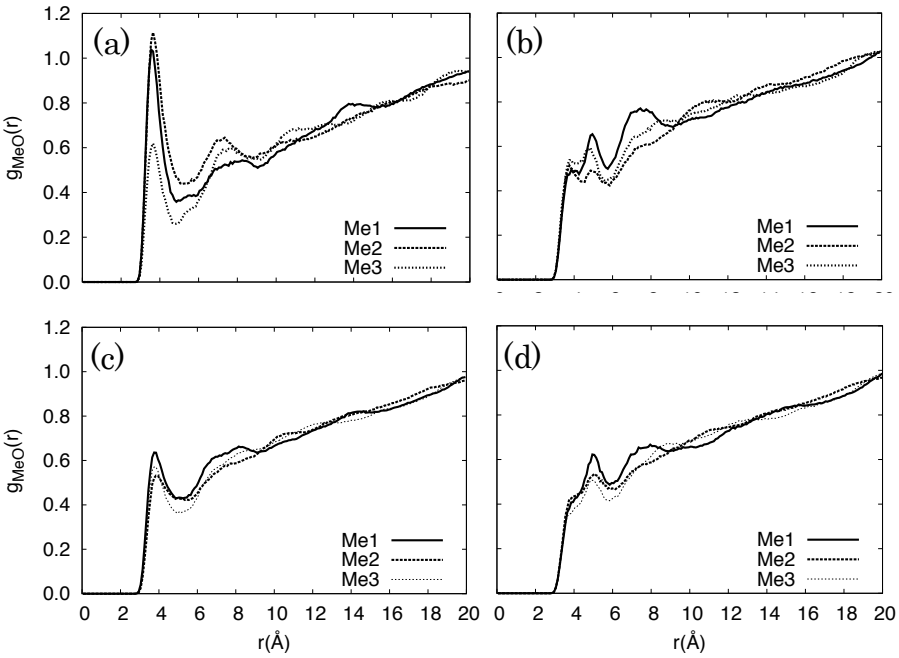

Fig. 2　25%含水メタノール混合溶媒中の **1**$_6$ の置換基 R (CH_3基)の C 原子と水溶媒(a)およびメタノール溶媒(b)の O 原子間の RDF である．また，水およびメタノールの純溶媒中の **1**$_6$ の CH_3 基の C 原子間の水溶媒(c)およびメタノール溶媒(d)の O 原子間の RDF である．

【参考文献】 [1] S. Hiraoka, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 14368 (2008). [2] S. Hiraoka, *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48, 7006 (2009). [3] J. Koseki, *et al.*, *Theor. Chem. Acc.*, 130, 1055 (2011). [4] J. Koseki, *et al.*, *Int. J. Quantum Chem.*, 10, 1002 (2012). [5] T. Mashiko, *et al.*, *Chem. Lett.*, 43(3), 366 (2014). [6] T. Mashiko, *et al.*, *Mol. Sim.*, (2014), accepted. [7] D. A. Case, *et al.*, AMBER9, 9th ed., University of California: San Francisco, (2006).