1E17

溶液中ナノキューブ自己組織化過程の自由エネルギー解析

(京大院・理*、京大院・工**) 〇山本武志*、佐藤啓文**

【序】自己組織化は無機物や生体分子から人工的なシステムに至るまで幅広い分野で研究 されている[1]。構成要素が特定の形を持つ会合体を形成する場合について、その自由エ ネルギーランドスケープを理論的に調べることは現在でも難しい課題である。例えば Grimmeらは電子状態理論と誘電体モデルを用いてmolecular tweezer系の溶液中束縛自 由エネルギーの第一原理的な計算を試みている[2]。またFrenkelらはDNA brickの組み立 て過程についてモデルに基づいた解析を行っている[3]。最近、平岡グループによってvan

der Waals (vdW)相互作用を主な駆動力とするユニークな自己 組織化系(ナノキューブ)が開発された[4]。この系のモノマー はdendrimer状の両親媒性分子であり、末端に3つのピリジンを 持つことで極性溶媒への可溶性を上げている。これらのモノマー は純メタノール中では会合を起こさないが、25%含水メタノール 中では自己組織化を起こしユニークなナノキューブ構造体を形成 する[4](右図)。本研究では、この系の組立て過程について自 由エネルギーと駆動力の解析を行った。



【方法】まずナノキューブの構成要素(モノマー)間相互作用を電子状態計算(ref-vdwdf2汎関数を用いたDFT計算など)によって調べた。Gaussian basisに基づく量子化学の 方法では、このような計算はbasis set superposition error (BSSE)の影響を非常に強く 受けるため、ここではGBRV pseudopotentialと平面波基底に基づく完全基底極限での 計算を行った。溶媒は分子力場(OPLS-AAモデル)で扱い、溶媒効果を表す溶媒和自由エ ネルギーは自由エネルギー摂動法とBennett Acceptance Ratio (BAR)法を用いてなる べく正確に計算した。その他の寄与(並進・回転エントロピーロスなど)はrigid-rotorharmonic-oscillator (RRHO)モデルで近似的に評価した。

【結果】溶質の気相中束縛エネルギーが会合に対してどのように変化するかを図1に示 す。横軸は会合の中間状態のラベルであり、1がmonomer、6がhexamer(=nanocube) に対応する。会合が進むにつれて束縛エネルギーが非常に大きな負の値(約-185kcal/ mol)を取る事が分かる。これは主にモノマー間のvdW相互作用によるものであり、 Gaussian basisを用いた先行研究[5]の結果と定性的に一致している。同図に並進・回転 エントロピーによる自由エネルギー変化も示されているが、会合に伴うエントロピー減少 によって100 kcal/mol程度のペナルティが発生している事が分かる。次に、会合に伴う 溶媒和自由エネルギーの変化を図2に示す。純メタノール中では溶媒・溶質間のnonpolar (np)相互作用、静電(es)相互作用はともに会合を強く阻害する方向に働き、合計として84 kcal/molの自由エネルギー障壁を与えている。これはメタノールが溶質の溶媒露出表面 積を最大化させようとするためであり、モノマーへの分解を促進する結果となっている。 一方、純水中では水の疎水性相互作用によってnonpolar項の寄与がわずかに負となる。 しかし静電相互作用が依然として正のバリアを与えるため(ピリジンの静電的溶媒和を好 む事が理由)、全体としてはやはり会合を阻害する結果になっている。上記全ての項を考 慮して得られた全会合自由エネルギー変化を図3に示す。横軸は溶媒中のメタノールモル 分率であり、0.0は純水、1.0は純メタノール溶媒に対応する。モル分率が1.0から減少す るにつれて全自由エネルギー変化が正から負へ変化するが、これは水の添加によってモノ マー=> ナノキューブの熱力学的遷移が起こる事に対応していると考えられる。さらに、 関連する中間体の安定性解析を行った結果、スタック型構造がL字型構造より不安定であ ること、疎水相互作用による推測と逆)、それがモノマーの特徴的な化学的構造に由来す ること、また一義的なナノキューブ構造形成に役立つ事などが示唆された。



[1] G.M. Whitesides, B. Grzybowski, Science 295, 2418 (2002)

[2] S. Grimme, Chem.Eur.J, 18, 9955 (2012); Chem.Commun. 51, 1764 (2015)

[3] D. Frenkel et al, JCP 142, 021101 (2015); PRL 112, 238103 (2014)

[4] S. Hiraoka, M. Shionoya, et al, JACS 130, 14368 (2008); JACS 132, 13223 (2010);
Angew.Chem.Int.Ed. 48, 7006 (2009)

[5] J. Koseki, Y. Kita, S. Hiraoka, U. Nagashima, M. Tachikawa, Theor.Chem.Acc. 130, 1055 (2011)