

1E18

## 歯車状両親媒性分子とそのナノキューブにおける置換基効果と溶媒効果

(横浜市大院・生命ナノ\*, 東大院・総合文化\*\*, FOCUS\*\*\*)

○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\*\*, FOCUS\*\*\*)

○ 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<sub>3</sub>)が一義的に立方体のナノキューブ(1<sub>6</sub>)に自己集合するが、CH<sub>3</sub>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、水溶媒では溶解度の問題からナノキューブの測定が困難である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

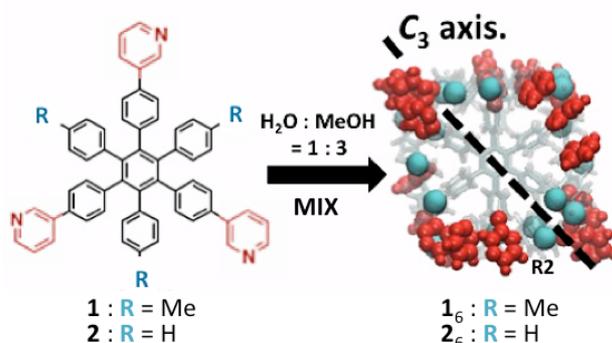


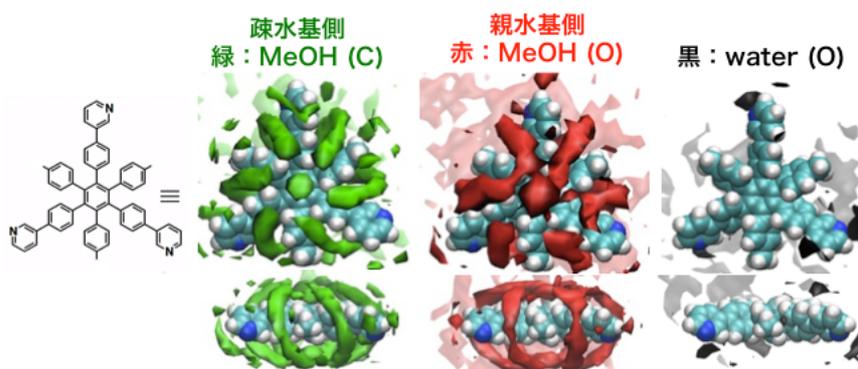
Fig. 1 メチル基をもつ歯車状両親媒性分子(1)の25%含水メタノール溶媒中にてC<sub>3</sub>対称軸を持つナノキューブ(1<sub>6</sub>)に自己集合する. ここで、赤で示したのが3-ピリジル基、シアンで示したのが置換基Rである.

(MD)計算により、孤立ナノキューブ1<sub>6</sub>と2<sub>6</sub>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<sub>6</sub>は2<sub>6</sub>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<sub>6</sub>, 2<sub>6</sub>共に温度上昇に伴って内部体積が大きくなるが、1<sub>6</sub>は2<sub>6</sub>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].

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<sub>6</sub>よりも2<sub>6</sub>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<sub>6</sub>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<sub>6</sub>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。以上の本計算を、全ての溶媒種において初期構造が異なる計算を 10 本実行した。

**【結果】** Fig. 2 には、25% 含水メタノール混合溶媒の成分であるメタノール分子の炭素原子と酸素原子、水分子の酸素原子の分子  $1$  に対する溶媒の空間分布関数 (SDF) を示した。メタノール分子は分子  $1$  の疎水面に対してメタノール分子の疎水基が囲い、分子全体が親水性



**Fig. 2** 25% 含水メタノール混合溶媒中の分子  $1$  に対する、混合溶媒の配位の仕方を SDF で記述した。緑で示したのがメタノール分子の炭素原子、赤で示したのがメタノール分子の酸素原子、黒で示したのが水分子の酸素原子の分布である。

を得ることで、水分子に溶解するということが分かった。水溶媒のみでは実験的に溶解できず、測定が困難であったが、このようにメタノール溶媒と混合することにより、溶解度の問題を克服することが出来たと考えられる。また、 $1_6$  と  $2_6$  を各種溶媒中での計算し比較すると、10 本中  $1_6$  は全溶媒で構造を維持するが、 $2_6$  では大きく揺らぎ、水、混合、メタノール溶媒でそれぞれ 1, 7, 10 本のトラジェクトリが崩壊に至った。当日は溶媒が与える影響に関して、ナノキューブ  $1_6$ ,  $2_6$  と溶媒分布に着目し、解析を行う。

**【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.*, 10, 845 (2015). [7] D. A. Case, *et al.*, AMBER9, 9th ed., University of California: San Francisco, (2006).