

水溶性歯車状両親媒性分子の自己集合安定性に関する理論的研究

¹横浜市大生命ナノ, ²東大院総合, ³FOCUS, ⁴横浜市大DSセンター
 ○小出 卓哉¹, 増子 貴子¹, 平岡 秀一², 長嶋 雲兵³, 立川 仁典^{1,4}

Theoretical study on the stability of self-assembled water-soluble gear-shaped amphiphile molecules

○Takuya Koide¹, Takako Mashiko¹, Shuichi Hiraoka², Umpei Nagashima³,
 Masanori Tachikawa^{1,4}

¹Graduate School of Science, Yokohama City University, Japan

² Graduate School of Arts and Science, The University of Tokyo, Japan

³ FOCUS, Japan

⁴ Data Science Center, Yokohama City University, Japan

【Abstract】 The cubic-like molecule, called nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$ shown in Fig. 1, is experimentally formed by a water-soluble gear-shaped amphiphile molecule $\mathbf{1}^{2+}$ self-assembling, and have been reported Hiraoka *et al.* Nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$ has high thermal stability and maintains a cubic-like structure in water solvent. The iodide ion is arranged as a counter anion, since molecule $\mathbf{1}^{2+}$ has positive charge on the pyridinium ring. However, how counter anion affect to the structural stability of nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$ has not been clarified, yet. In this study, thus, we aimed to theoretically elucidate the role of counter anion on the stability of nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$ using molecular dynamics (MD) simulation. We have found that nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$ continues to maintain a cubic-like structure when counter anion and water molecules are encapsulated in nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$.

【序】近年、平岡らは水溶性歯車状両親媒性分子 $\mathbf{1}^{2+}$ が水溶媒中で一義的に自己集合し、箱形構造(以下、ナノキューブ $\mathbf{1}_6^{12+}$ とする)を形成することを実験的に報告した^[1]。また、このナノキューブ $\mathbf{1}_6^{12+}$ は実験的に高い熱安定性をもつことも報告されている^[1]。ここでは、ヨウ化物イオンをカウンターアニオンとして用いている。しかしながら、カウンターアニオン

がナノキューブ $\mathbf{1}_6^{12+}$ の構造安定性に与える影響は未だ明らかになっていない。そこで、我々はナノキューブ $\mathbf{1}_6^{12+}$ の安定性に対するカウンターアニオンの役割を理論的に解明することを目的とした。

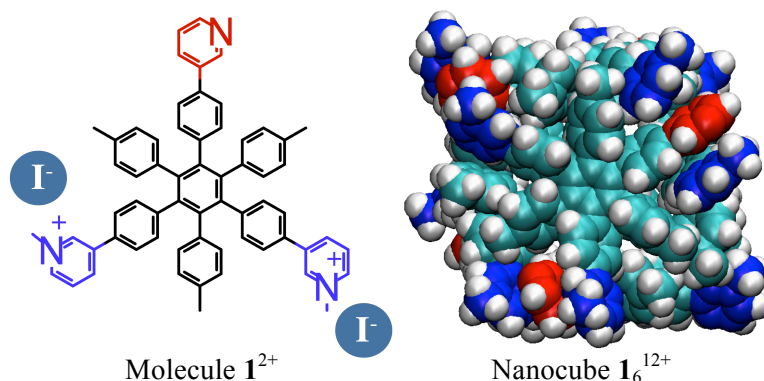


Fig. 1 Chemical structure of gear-shaped amphiphile molecule $\mathbf{1}^{2+}$ and iodide ion Γ . Six molecules self-assembled into nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$ in aqueous solvent. Triple π stacking is formed Nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$ in which a pyridine ring is arranged on two pyridinium rings.

【方法】 ナノキューブの熱力学安定性を調べるために、AMBER14^[2]を用いた分子動力学(MD)計算を実行した。初期構造には、X線結晶構造解析および¹H-NMRの結果^[1]を用い、周囲にヨウ化物イオンを配置した。初めに、GAFF力場およびRESP電荷を用いたナノキューブ $\mathbf{1}_6^{12+}$ の構造最適化計算、および溶媒の最適化計算を行った。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アンサンブルに基づくMD計算を行った。その後、温度を300Kに設定し、NVTアンサンブルに基づくMD計算を10ナノ秒実行した。

【結果・考察】 ナノキューブ $\mathbf{1}_6^{12+}$ の箱形の初期構造に対して各時間の構造との平均二乗偏差(Root mean square deviation: RMSD)を算出し、その結果をFig. 2に示した。10個の水分子のみを内包させた初期構造Aは、10個の水分子とヨウ化物イオンを内包させた初期構造Bと比べて、約2.0 nsecから約7.0 nsecにかけてRMSDの値が約3.0 Åほど変化する様子が見られた。この間では、ナノキューブ $\mathbf{1}_6^{12+}$ の三重 π スタッキングを形成する環同士の距離が伸長し、カウンターアニオンが内包される様子が確認された。その後、構造AのRMSD値に大きな変化は見られなかった。これら結果から、ナノキューブ $\mathbf{1}_6^{12+}$ が箱形構造を維持するためには、カウンターアニオンの内包が重要であることがわかった。ナノキューブ $\mathbf{1}_6^{12+}$ 中に内包されたヨウ化物イオンと水分子の平均構造をFig. 3に示した。内部空間において、ヨウ化物イオンは水分子と強い水素結合をし、水和クラスター構造を形成していることがわかった。ヨウ化物イオンに関する動径分布関数の詳細は、当日報告する。

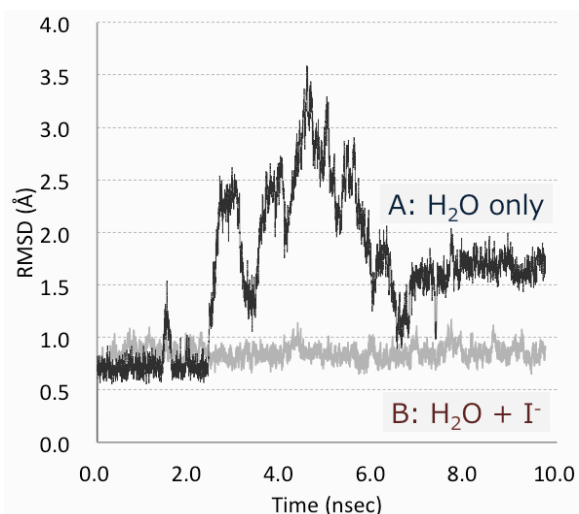


Fig. 2 Root mean square deviation (RMSD) between cubic-like initial structure and structure at each time of nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$. The two RMSD graphs show that structure in which 10 H₂O are encapsulated only and in which 10 H₂O and counter anion are encapsulated for the initial structure.

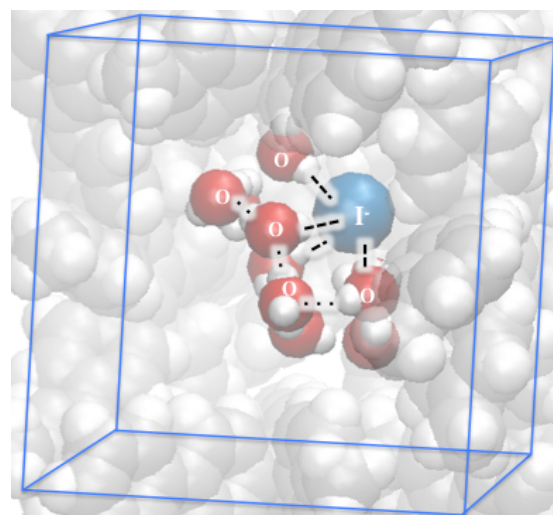


Fig. 3 The molecular structure of iodide ion and water molecule in nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$. Iodide ion forms a hydrated structure in the internal space.

【参考文献】

- [1] S. Hiraoka, T. Nakamura, M. Shiro, and M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 13223 (2010).
[2] D. A. Case *et al.*, AMBER14, University of California, San Francisco, CA (2014).