

歯車状両親媒性分子からなるナノキューブのアダマンタン内包による形状変化に関する理論的研究

¹横浜市立大学大学院, ²京セラ株式会社, ³FOCUS, ⁴東京大学大学院
○増子貴子^{1,2}, 平岡秀一³, 長嶋雲兵⁴, 立川仁典¹

Molecular dynamics study on dynamic features for nanocube formed with gear-shaped amphiphile molecules

○Takako Mashiko¹, Shuichi Hiraoka², Umpei Nagashima³, Masanori Tachikawa¹
¹ Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City Univ., Japan
² R and D center Kagoshima, Kyocera, Japan
³ Graduate School of Arts and Sciences, Tokyo Univ., Japan
⁴ FOCUS, Japan

【Abstract】 Prof. Hiraoka *et al.* synthesized a gear-shaped amphiphile molecule (**1**), six of which self-assemble into a hexameric cubic-shaped structure, nanocube (**1₆**), in 25% aqueous methanol. Furthermore, upon addition of adamantane molecule, the **1₆** capsule converts to a tetrameric **1₄** capsule (Figure 1). In order to elucidate the mechanism converted from hexameric to tetrameric capsule by adamantane molecule, we analyzed the stability and the dynamical feature for **1₆** and **1₄** encapsulating adamantane molecule using the molecule dynamics (MD) simulation. In the MD simulation, we have found the process converted from **1₆** to **1₃** due to hydrophobic effect.

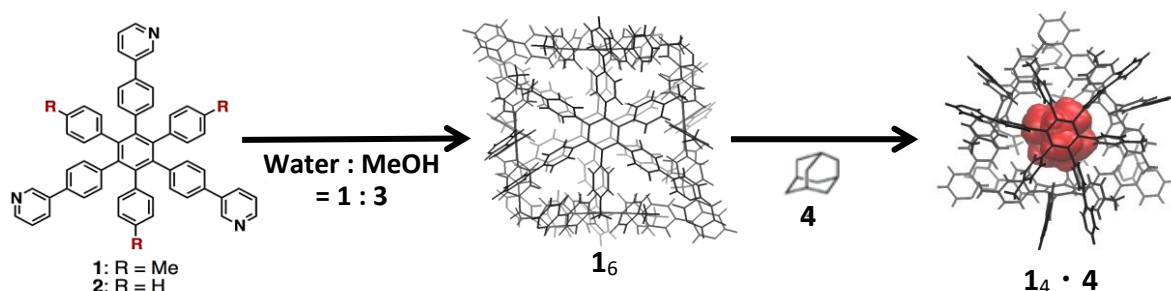


Fig. 1 Hiraoka *et al.* synthesized a gear-shaped amphiphile molecule (**1**), six of which self-assemble into a nanocube (**1₆**) in 25% aqueous methanol. Furthermore, the **1₆** converts to a tetrameric **1₄** by adamantane molecules.

【序】 近年、平岡らは歯車状両親媒性分子(**1**: R=CH₃)が、置換基や溶媒条件、内包小分子等の違いから、立方体(**1₆**)、四面体(**1₄**)に一義的に自己集合することを実験的に見出した(Figure 1)。分子 **1** は 25% 含水メタノール溶媒中で一義的に立方体型ナノカプセル(**1₆**)に自己集合する一方で、メチル基を全て水素原子に置き換えた分子(**2**: R=H)では自己集合しないこと、純メタノール溶媒中では分子 **1** や **2** とともに自己集合をしないことも実験的に見出し、さらに、ナノカプセル **1₆** はアダマンタンを認識すると内包し、四面体 **1₄** に形状変化することも見出した[1,2]。これまでに、このような分子の自

己集合の理論的、かつ分子論的な理解を目指した理論的研究は行われてきたが[3-7]、溶媒を含めたナノカプセルの内包分子による安定性に関する研究はまだ行われていない。そこで、本研究では溶媒環境下でのアダマンタンを内包したナノカプセル **1**₄、**2**₄、**1**₆、**2**₆の分子動力学(MD)計算を用いた安定性に関する理論的解析を行った。

【方法】 溶質分子であるナノカプセルおよびアダマンタンに対する MD 力場には General AMBER force field(GAFF)を、電荷は Restrained Electrostatic Potential(ESP)電荷を使用した。気相中で最小化計算をした溶質分子であるナノカプセルと、アダマンタンを内包したナノカプセルの周囲に SPC/R 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、周期境界条件の下で、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、300K での *NVT* 計算を 20 ナノ秒行った。

【結果・考察】 アダマンタンを内包したナノカプセル **1**₄ の全スタッキング間距離を、全てのトラジェクトリにおいて算出してみると(Fig. 2)、ある分子(ここでは Res1)に接触している分子と、接触していない分子では π - π スタッキング距離の傾向が異なることが

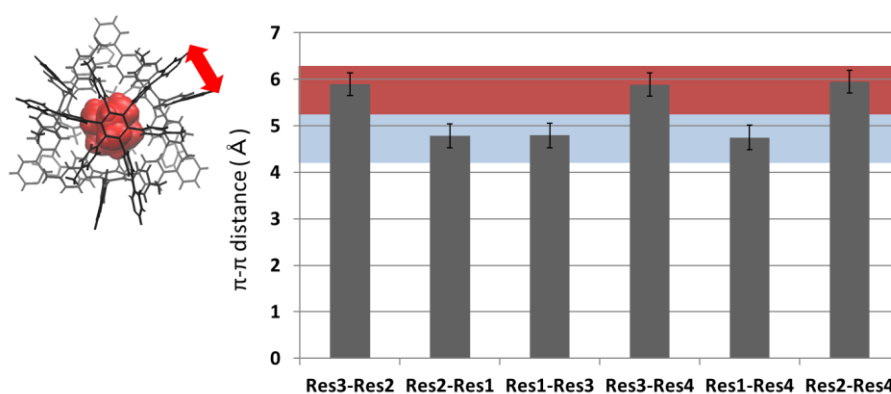


Fig. 2. All distances between π - π stacking of 3-pyridyl groups. Here, “Res X” (X=1-4) means the component molecule of nano capsule.

分かった。さらに解析するために、主成分解析を使って分子の動きを成分分けしてみると、最も支配的な分子の動きは、一つの分子 **1** (Res1) と三つの分子 **1** (Res2-4) の二つの部分がかみ合うように回転する動きであることが分かった。一見、全分子はアダマンタンに対して等価な環境のように見えるが、二つの分子集団に分かれることが分かった。

また、アダマンタンを内包したナノカプセル **1**₆ は構造を大きく揺らがせながら、つぶれ、三量体構造を作ることが分かった(Fig. 3)。疎水的なアダマンタンとの接触面積を増やすことにより、安定化すると考えられる。詳細は当日、ポスターにて発表する。

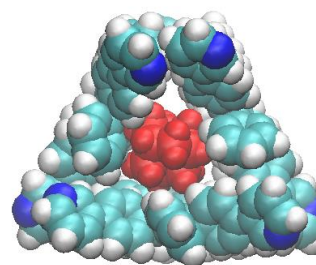


Fig. 3. Nano Capsule **1**₆ including adamantane molecules is convert to nano capsule **1**₃.

【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] T. Mashiko, *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 1627 (2017).