

V字型アントラセンパネルを持つ両親媒性分子の 分子動力学シミュレーション

京大院理

○田口真彦, 山本裕生, 田中大地, 林重彦

Self-assembly and Host Capability of V-shaped Polyaromatic Amphiphiles Studied by Molecular Dynamics Simulation

○Masahiko Taguchi, Yuki Yamamoto, Daichi Tanaka, Shigehiko Hayashi
Department of Chemistry, Kyoto University, Japan

【Abstract】 Molecular structures and dynamics of self-assemblies of V-shaped polyaromatic amphiphiles (VPAAAs) and their host-guest encapsulation were investigated by means of molecular dynamics (MD) simulations. VPAAAs recently developed consist of hydrophobic tails of anthracene panels intramolecularly aligned in a V-shape and hydrophilic heads of charged alkyl chains. The aromatic amphiphiles feature strong solubility of extended aromatic systems in aqueous solution as well as high host capability to encapsulate the aromatic guest molecules in various sizes and shapes. The conformational flexibility of the self-assembly of VPAAAs enables the “dynamic” encapsulation with the strong solubility and the high host capability for extended nanocarbons.

【序】 分子カプセルは、溶液中でバルクとは異なるナノメートルサイズの疎水空間を作り出すことができ、これにより反応場を提供したり[1]、様々なゲスト分子を包接することができる[2]。最近、吉沢らは疎水部に2つのアントラセンパネルをV字型に持ち、親水部に極性アルキル鎖を持つ両親媒性分子(=V-shaped polyaromatic amphiphile: VPAA: **Fig.1(a)**)を合成した[3,4]。この分子は水中で自己集合し、非結合的なミセル様構造を持つ自己組織化クラスターを形成する。しかし、クラスターを形成する際の分子数および構造等の詳細な分子機構は実験では明らかではない。そこで本研究では全原子シミュレーションにより、自己組織化構造における分子の会合・脱離過程やナノカーボンの包接過程を調べた。

【方法】 VPAA 分子の構造式を **Fig.1(a)**に示す。極性アルキル鎖が異なる2種類の分子を扱う(VPAA1,2)。分子内力場パラメーターは、電荷を PCM water solvent の下で汎関数 M06-2X、基底関数 6-31G(d)レベルの量子化学計算を用いて決定し、構造パラメーターに関しては、ベンゼン環とアントラセン環の間 (**Fig.1(a)**の矢印で示す部分) が π 共役による安定性と立体障害からくる不安定性により複雑なポテンシャルエネルギー

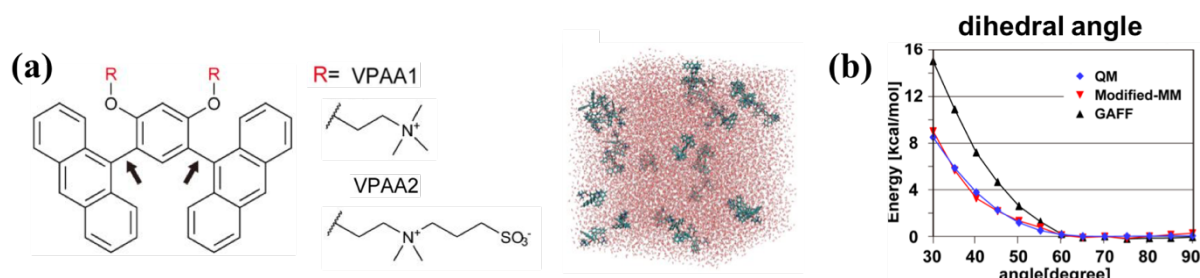


Fig. 1. (a) Molecular structures of VPAA and a snapshot of MD simulation system. **(b)** Potential curves for the dihedral angles around the bond connecting the benzene panel and the anthracene one (shown with arrows in Fig. 1(a)).

ギー特性を持つため、この部分の *angle*, *wagging*, *dihedral* 項のパラメーターに関して、電荷を求める際と同レベルの量子化学計算値に対するフィッティングを行った (**Fig.1-(b)**)。他の部分に関しては *GAFF* を用いた。

MD シミュレーションは *Amber* を用いて、VPAA1,2 をそれぞれボックス内に 12 及び 27 分子入れた場合の 4 種類の自己組織化シミュレーションを 10 μ s、および VPAA1 とゲスト分子(様々な大きさのフラレンとナノチューブ)に関する 5 種類の包接シミュレーションを 3 μ s 行った。ここで 27 分子の自己組織化シミュレーションの濃度は 81.1mM であり、実験よりも高いが、これは限られたシミュレーション時間で十分なクラスター間の交換を得るためである。12 分子系は濃度依存性を比較するために行った。各系ともに、1,000K で 10ns 攪乱し、2ns で 300K まで冷却されたランダムな初期構造の下で、NPT によるサンプリングを行った。また同じ初期条件の下、十分な平衡状態を得るため、上限温度 380K でレプリカ数 40 個のレプリカ交換 MD シミュレーションも 1 μ s 行った。クラスター判定は自己組織化クラスターおよびゲスト分子の包接いずれの場合においても重原子間の距離を 5 Å 以内とした。またクラスター判定の際には親水基を除外した。

【結果】 自己組織化クラスターおよびナノカーボンの包接に関してクラスターに含まれる分子数を明らかにした。例えば、VPAA1 自己組織化クラスターにおいては 6-7 分子の存在率が高く (**Fig.2(b)**)、AFM による測定結果と一致しており [3]、またフラレンの包接では 9 分子程度であった。また、自己組織化クラスター内では、数 10ns 程度の寿命を有する準安定状態間の間欠的な構造変化が観測された (**Fig.2(a)** に 4 分子の例を示す)。これは、多分子間におけるアントラセン環の間の強い π 共役相互作用と、1 分子内における V 字型に設計された構造によるフラストレーションに起因すると考えられる。そのため、この両親媒性クラスターは、強い疎水性相互作用と柔軟性を両立することが可能であり、様々なサイズや形のフラレンやナノチューブを動的に包接することが可能となることを見出した (**Fig.2(c)**)。

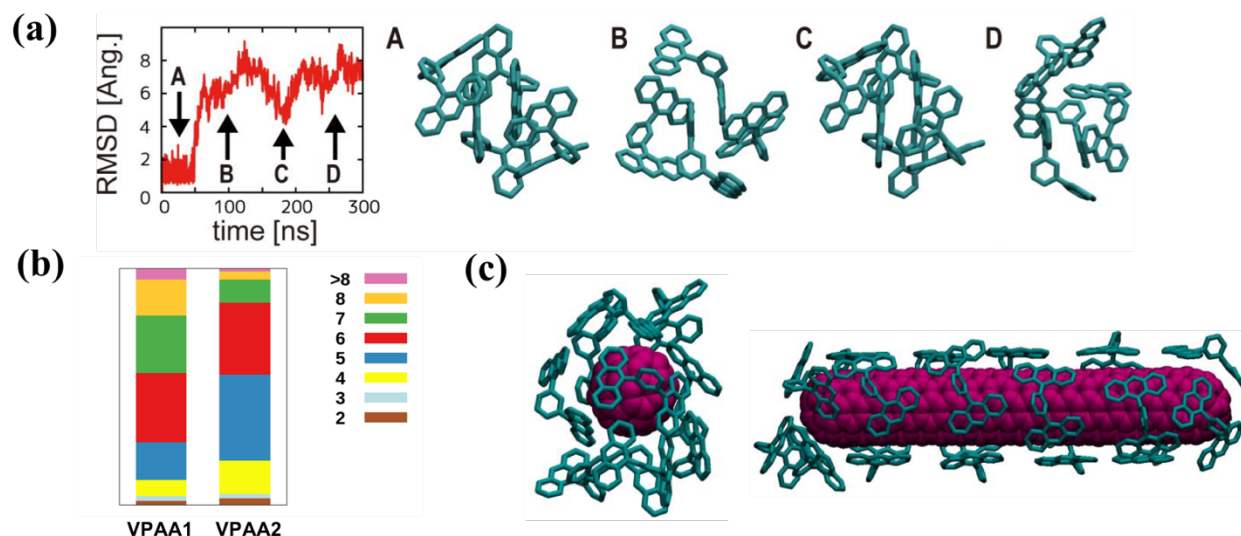


Fig. 2 (a) Time evolution of RMSDs and snapshot structures of long-lived self-assembly clusters for 4 VPAA1 molecules. The RMSDs were evaluated with respect to the relatively stable conformations at times indicated by arrows (time A, B, C, D). Snapshot structures at the times indicated by arrows are depicted. (b) Distribution of the cluster size in the last 500ns of replica exchange MD simulations for 27 VPAA1,2 systems. (c) Snapshots of encapsulation of fullerene and nanotube by VPAA1 molecules. (hydrophilic heads and hydrogen atoms are omitted in Fig. 2).

【参考文献】 [1] J. Kang *et al.*, *Nature*, **385**, 50 (1997). [2] T. R. Cook *et al.*, *Chem. Rev.*, **115**, 7001 (2015). [3] K. Kondo *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 2308 (2013). [4] K. Kondo *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **21**, 12741 (2015).