

カウンターアニオンが与える 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 caused by counter anions

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

¹Graduate School of NanobioScience, Yokohama City University, Japan

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

³Foundation for Computational Science, Japan

⁴Data Science Center, Yokohama City University, Japan

【Abstract】 Recently, Hiraoka *et al.* found that a cube-shaped hexamer, i.e. nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$ shown in Fig. 1, is formed from water-soluble gear-shaped amphiphile (GSA) molecules ($\mathbf{1}^{2+}$). The nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$ has high thermal stability and maintains a cubic structure in water[1]. The iodide ion is arranged as counter anion, since molecule $\mathbf{1}^{2+}$ has positive charge on methyl-pyridinium rings in GSA. However, it is difficult to elucidate the role of the counter anion for the stability of the nanocube by experiment. Furthermore, the encapsulation dynamics of counter anion(s) in the nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$ has not been clarified too. In this study, thus, we aimed to **elucidate the process of encapsulation of counter anion in nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$** with molecular dynamics (MD) simulation. We have found that **the reason of stability is the iodide ion encapsulation into the nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$** .

【序】 近年、平岡らは水溶性の歯車状両親媒性分子 $\mathbf{1}^{2+}$ が水溶媒中で自発的に集合し、カウンターアニオンが包接された箱型六量体(ナノキューブ $\mathbf{1}_6^{12+}$)を形成することを実験的に報告した[1]。このナノキューブは分解温度が 112 °C と高い熱安定性を示すことも判明している[2]。しかしながら、カウンターアニオンがナノキューブに与える影響を実験だけで解明するのは困難である。そこで、我々はカウンターアニオンがナノキューブに与える構造安定性の影響を理論的に解明することを目的とした。当日は、カウンターアニオンがナノキューブに包接されるメカニズムと局所構造の変化について報告する。

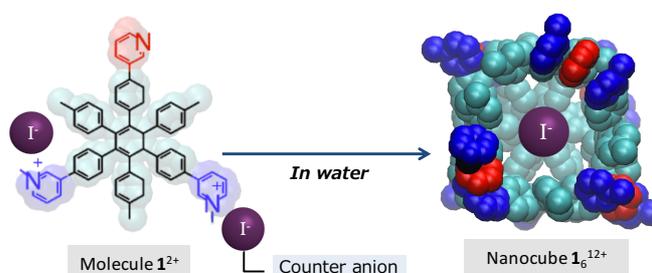


Fig. 1 Chemical structure of water-soluble gear-shaped amphiphile molecule $\mathbf{1}^{2+}$ and iodide ion. Six molecules $\mathbf{1}^{2+}$ in aqueous solvent self-assemble and form nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$ encapsulating an iodide ion. Nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$ has an axis of S_6 symmetry, and three methyl groups are located at both poles of S_6 axis.

【方法】 カウンターアニオンがナノキューブに包接される過程を解明するために、AMBER16[3]を用いて分子動力学(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[1]により得られたナノキューブを用い、ナノキューブの内側に

17 個の水分子を包接させた。初めに GAFF および HF/6-31G(d) 計算により得られた最安定構造の静電ポテンシャルに基づいた RESP 電荷を用意し、ナノキューブ構造の最小化計算を実行した後、その周りに溶媒を配置して最小化計算を実行した。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ために *NPT ensemble* に基づく MD 計算を実行した。その後、温度を室温(300 K)に設定し、*NVT ensemble* に基づく MD 計算を 25 本それぞれ 10 ナノ秒実行した。

【結果・考察】時間発展に対する構造変化を追跡するために、時間 t と初期時刻($t = 0.0$ nsec.) におけるナノキューブの構造の差を定量化できる平均二乗偏差(Root mean square deviation: RMSD)を計算し、Fig. 2 に示した。このグラフから、RMSD 値は 1.62 nsec では 2.0 Å 以上となり、7.20 nsec. 以降では、初期値に近い一定の平均値に収束していることがわかった。また、すべてのトラジェクトリにおいて、ナノキューブはヨウ化物イオンを包接することがわかった。そのため、ナノキューブの安定化には、ヨウ化物イオンの包接が重要であることが考えられる。さらに、その包接過程は Fig. 3 に示す**三段階**に分けることができる。

《**拡張段階** (1.62 ~ 2.00 nsec.)》

S_6 対称軸の両極に位置する 3 つのメチル基の間の距離が伸長して、初期の箱型構造とは異なる構造に変化する段階

《**包接段階** (5.40 ~ 7.20 nsec.)》

前段階で生成した空間からヨウ化物イオンが入り込み、ヨウ化物イオンをナノキューブ内部に包接する段階

《**会合段階** (7.20 ~ 10.0 nsec.)》

包接したヨウ化物イオンにより、3 つのメチル基の間の距離が収縮し、初期の箱型六量体に近い構造へ変化する段階

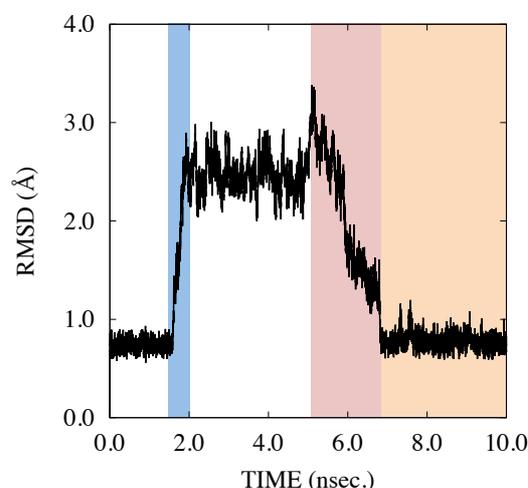


Fig.2 Root mean square deviation (RMSD) between initial structure ($t = 0.0$ nsec.) and structure at each time t of nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$.

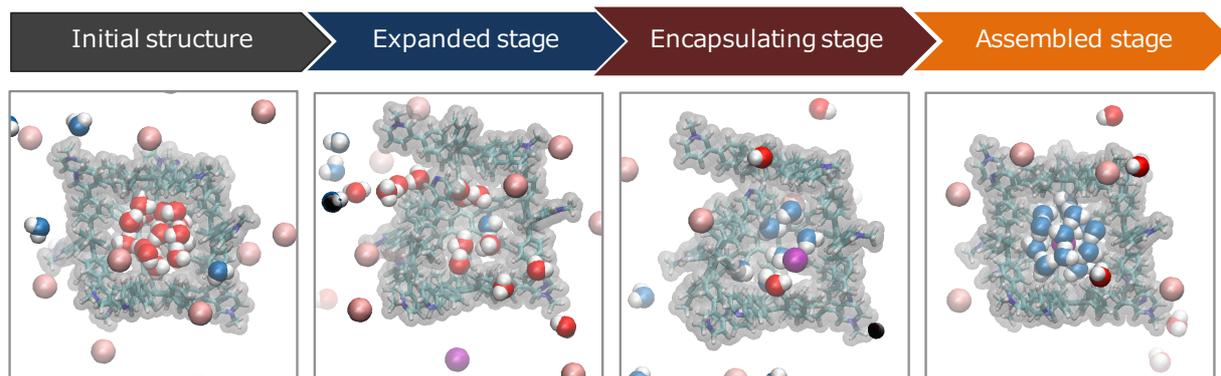


Fig.3 Overview of molecular variation for encapsulation of iodide ion into nanocube $\mathbf{1}_6^{12+}$.

【参考文献】

- [1] S. Hiraoka, T. Nakamura, M. Shiro, and M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 13223 (2010).
- [2] Y.-Y. Zhan, K. Ogata, T. Kojima, T. Koide, K. Ishii, T. Mashiko, M. Tachikawa, S. Uchiyama, S. Hiraoka, *Commun. Chem.*, **1**, 14 (2018).
- [3] D. A. Case *et al.*, AMBER16, University of California, San Francisco, CA (2016).